GAVRILESCU ELENA

SURSE DE POLUARE ȘI AGENȚI POLUANȚI AI MEDIULUI







SITECH

GAVRILESCU ELENA

SURSE DE POLUARE ŞI AGENŢI POLUANŢI AI MEDIULUI

Editura Sitech
Craiova
2007

Referenţi ştiinţifici:
Prof. univ. dr. Preda Mircea
Prof. univ. dr. Savin Constantin

Descriere CIP a Bibliotecii Naţionale
GAVRILESCU, ELENA
Surse de poluare şi agenţi poluanţi ai mediului/Elena Gavrilescu
Craiova, Editura SITECH, 2007
378 pag., 170x240

Bibliogr.

ISBN 978-973-746-462-0

502

Editura SITECH din Craiova este acreditată de C.N.C.S.I.S. din cadrul Ministerului Educaţiei şi Cercetării pentru editare de carte ştiinţifică.

Editura SITECH Craiova
Str. Romul, Bloc T1, Parter
Tel/fax: 0251/414003

Tehnoredactare computerizată: Gavrilescu Bogdan Filip
Gavrilescu Marius Alexandru
Coordonator tehnoredactare: Gavrilescu Mihaela Ioana

INTRODUCERE

Secolul al XXI-lea se caracterizează printr-o dezvoltare fără precedent a sistemului socio-economic (antroposfera), componentă importantă a biosferei dominată de necesităţile biologice şi culturale ale omului. Creşterea continuă a populaţiei umane şi, implicit, a nevoilor sale materiale şi energetice a condus la perturbări tot mai accentuate ale fluxurilor energetice şi materiale. La acest început de secol, societatea umană se caracterizează pe lângă ratele foarte mari de schimb a informaţiei şi a bunurilor şi de o dependenţă vitală de sursele energetice şi materiale şi de locuri de depozitare a acestora şi a deşeurilor. Discuţiile ştiinţifice referitoare la viitorul antroposferei sunt dominate, printre altele şi de concepte precum calitatea mediului şi poluarea.

Poluarea ecosferei are drept consecinţe modificări structurale şi funcţionale ale ecosistemelor afectate. Prin urmare, cunoaşterea ştiinţifică a modalităţilor de poluare şi a efectelor sale asupra ecosistemelor ecologice reprezintă o condiţie obligatorie şi un imperativ pentru asigurarea calităţii mediului şi luarea unor măsuri eficiente de prevenire a contaminării sale.

În acest context trebuie definiţi anumiţi termeni, cum ar fi: poluant şi contaminant, ambii referindu-se la compuşi chimici ce se găsesc peste nivelele considerate ca normale în orice componentă a mediului. Dificultatea constă în a stabili ce poate fi considerat ca nivel normal. Pentru majoritatea compuşilor chimic şi de sinteză cum sunt pesticidele, orice valoare detectabilă este anormală deoarece aceşti compuşi nu se găseau în mediu, înaintea utilizării lor de către om. Pe de altă parte, compuşii chimici precum metalele grele, oxizii de azot şi sulf, metil mercurul, hidrocarburile aromatice erau prezenţi în mediu înainte de apariţia civilizaţiei umane. Deoarece concentraţiile acestora variază în spaţiu şi timp, este dificil de stabilit care sunt valorile lor normale de variaţie. Există şi alte dificultăţi în stabilirea deosebirilor dintre cei doi termeni.

Termenul de poluant este folosit pentru a indica acei compuşi care au efect dăunător asupra mediului, în timp ce contaminantul nu este considerat dăunător. Nu există însă un acord general a ceea ce poate fi considerat dăunător pentru mediu şi ce nu. Pentru a minimiza acest probleme este recomandabilă folosirea termenului de poluant pentru ace compuşi chimici ce depăşesc nivelurile normale ale fondului. Datorită problemelor existente în demonstrarea efectelor dăunătoare în teren, termenii poluant şi contaminant pot fi folosiţi ca sinonime deoarece numai în cazuri rare se poate spune că un contaminant nu are efecte dăunătoare asupra mediului în nici o situaţie. Atunci când nu se face nici o referire la capacitatea unui compus de a provoca efecte dăunătoare asupra mediului se foloseşte termenul de compus chimic al mediului.

Etiologic, *a polua* înseamnă a vicia, a degrada, a profana. Termenul este utilizat tot mai frecvent pentru a desemna ansamblul de compuşi chimici eliberaţi în întreaga ecosferă ca urmare a desfăşurării activităţilor umane. Sunt consideraţi *poluanţi* toţi *„acei compuşi care, prin efectele directe sau indirecte, alterează repartiţia fluxului de energie, nivelul de radiaţii, constituţia fizico-chimică a mediului natural şi abundenţa speciilor*" (Ramade, 1992 – *Raport al Casei Albe*, 1965). În această categorie sunt incluşi atât compuşii creaţi de civilizaţia modernă, cât şi compuşii (anorganici şi organici existenţi în natură, ale căror fluxuri au fost crescute de diferiţi factori – de obicei de origine antropică: oxizi ai carbonului, sulfului şi azotului, azotaţi, fosfaţi, toxine bacteriene legate de fluxul industrial, de alimente etc.

Fenomenul de poluare este strict legat de dezvoltarea sistemului socio-economic. Primele surse de poluare au constat în contaminarea microbiologică a apelor de către deversările de origine menajeră, mai rar de cele provenite în urma prelucrărilor de metale neferoase (în epoca primitivă). O lungă perioadă de timp, până în secolul al XVIII-lea, poluările au fost totuşi limitate. Dezvoltarea fără precedent a sistemului socio-economic înregistrată după apariţia industrializării a dus la agravarea problemelor de poluare. Emisiile industriale şi urbane şi acumularea deşeurilor, formate în urma consumurilor populaţiei şi ale industriei, reflectă fidel procesul tehnologic.

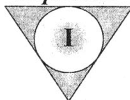
Lucrarea de faţă are ca punct de plecare necesitatea unei corelări a aspectelor complexe şi cu largi implicaţii pe care le ridică problema poluării mediului datorată activităţilor umane în general.

Lămurirea maselor, educarea şi convingerea lor pentru protecţia mediului se face în primul rând în şcoală. Educaţia este cheia oricărei

politici a mediului înconjurător, deoarece ea trezeşte conştiinţa ecologică şi sentimentul de răspundere pentru păstrarea nealterată a mediului.

Educaţia reprezintă esenţa individului şi este cea care îi conferă posibilitatea de a fi managerul propriei sale vieţi, capabil să ia decizii raţionale, să facă faţă schimbărilor neaşteptate şi să depăşească cu inteligenţă piedicile. Ritmul accelerat de evoluţie al societăţii contemporane pune în faţă universităţilor, noi cerinţe, iar datoria învăţământului românesc este să fie flexibil, adică să se adapteze rapid la noile cerinţe şi să ofere societăţii specialişti de înaltă clasă. Rolul învăţământului românesc în problema protecţiei mediului nu se rezumă numai la pregătirea de specialişti, această problemă are şi o latură educativă. În acest sens, noi trebuie să educăm tânăra generaţie, pentru protejarea spaţiului în care trăim.

Acest prim volum va fi completat cu măsurile de prevenire şi combatere a poluării mediului şi implicaţiile pe care agenţii poluanţi le au asupra sănătăţii populaţiei.



SURSE DE POLUARE ŞI POLUANŢI AI ATMOSFEREI

1. Noţiuni privind poluarea aerului

Poluarea atmosferei prin impactul ei asupra biosferei, dar şi asupra apei şi solului constituie una din problemele majore ale societăţii umane ale acestui început de mileniu.

Cunoaşterea condiţiilor de viaţă, din cadrul fiecărui factor de mediu (sol, aer, apă), conduce la o protecţie eficientă a mediului. Pentru aceasta este însă necesar să se cunoască sursele de poluare respectiv poluanţii care ar putea prejudicia dezvoltarea vieţii şi impactul lor asupra mediului. Toate aceste cunoştinţe conduc în final la luarea de măsuri de prevenire şi combatere a poluării factorilor de mediu şi a creării de condiţii propice vieţii pe pământ.

Aerul atmosferic este unul dintre factorii de mediu greu de controlat, deoarece poluanţii odată ajunşi în atmosferă se disipează rapid, şi nu mai pot fi practic captaţi pentru a fi epuraţi - trataţi.

Învelişul gazos reprezentat de atmosfera terestră constituie unul dintre factorii esenţiali ai existenţei vieţii pe pământ. Dintre componenţii aerului, oxigenul este indispensabil respiraţiei vegetale şi animale, fenomenul de oxidare reprezentând principala sursă de energie în procesele vitale. Bioxidul de carbon din aer intervine în asimilaţia clorofiliană, iar azotul atmosferic reprezintă una din verigile circuitului azotului în natură.

Compoziţia normală a aerului cuprinde (în vol. % atmosferă uscată): azot 78,09%, oxigen 20,95%, argon 0,92%, bioxid de carbon 0,03%. Acest amestec de gaze reprezintă peste 99,99% din compoziţia aerului. Restul de circa 0,01% este alcătuit din alte gaze ca neon, heliu, metan, kripton, xenon, ozon, hidrogen, radon. La acestea se adaugă proporţii variabile de vapori de apă (în medie 0,2-3%).

Din punct de vedere sanitar prezintă importanţă oscilaţiile în concentraţie ale oxigenului şi bioxidului de carbon, substanţe cu rol deosebit în schimbul de gaze de la nivelul plămânului.

Înţelegem prin *poluarea aerului* prezenţa în atmosferă a unor substanţe străine de compoziţia normală a aerului, care în funcţie de concentraţie şi/sau timpul de acţiune provoacă tulburări ale sănătăţii omului, creează disconfort populaţiei dintr-un teritoriu, afectează flora şi fauna sau alterează mediul de viaţă al omului. Rezultă din această definiţie că - pentru a putea fi consideraţi poluanţi - substanţele prezente în atmosferă trebuie să exercite un efect nociv asupra omului sau a mediului său de viaţă.

1.1. Sursele de poluare a atmosferei

Sursele de poluare ale atmosferei sunt foarte numeroase şi diferenţiate. Aprecierea efectelor rezultate din poluarea atmosferei se face în mod diferenţiat în funcţie de tipul şi caracteristicile sursei de poluare şi de mecanismul de răspândire a acestor poluanţi în atmosferă. Clasificarea surselor de poluare a atmosferei se face după mai multe criterii:

- originea agenţilor de poluare;
- forma sursei;
- mobilitatea sursei;
- înălţimea la care se face emisie;
- regimul de funcţionare;
- tipul de activitate.

1.1.1. Clasificarea surselor de poluare după origine

Sursele de poluare a atmosferei se clasifică în surse naturale şi surse artificiale (Tabel 1.1).

Tabel 1.1

Clasificarea surselor de poluare după origine

Categoria	Sursa	Procesul generator de poluare	Agenţii poluanţi
Surse naturale	Sol	- erodare eoliană climatică; - descompunere de reziduuri de origine animală sau vegetală (cadavre, dejecţii); - furtuni de praf şi nisip;	- particule materiale; - particule minerale; - oxizi de siliciu; - gaze (CO_2, H_2S, NH_3);
	Plante	- producerea şi eliberarea de particule;	- granule de polen; - spori de mucegai;
	Vulcani	- erupţii, emanaţii	- particule, gaze, vapori, cenuşă; - compuşi cu sulf; - oxizi de azot şi carbon;

	Radiaţii cosmice şi terestre	- radioactivitate terestră şi cosmică	- radionuclizi emişi de roci (^{226}Ra, ^{228}Ra);
Surse artificiale sau antropice	Industria energetică	- transport, depozitare, preparare şi ardere de combustibili, îndeosebi cei cu impurităţi	- pulberi de minereu şi fier; - oxizi de fier , siliciu, mangan;
	Întreprinderi siderurgice	- combustibili, transport, depozitare, topire şi rafinare de minereu şi metale, combinarea în aliaje cu alte metale	- gaze, fenoli, hidrocarburi policiclice;
	Întreprinderi de metale neferoase	- preparare, topire şi rafinare de minereuri şi metale neferoase; - combinare de aliaje, topire şi turnare	- pulberi; - vapori de oxizi metalici, de Pb, Zn, Cu, Be, As, Sb, Cd, Hg; - gaze;
	Fabrici de ciment	- transport, prepararea materiilor prime; - arderea şi măcinarea clincherului; - încărcarea şi transportul cimentului;	- pulberi de materii prime, ciment cu conţinut de SiO_2;
	Fabrici de materiale de construcţii	- transport; - măcinare; - prelucrare; - ardere.	- pulberi netoxice fibrogene; - azbest;
	Uzine chimice de produse anorganice	- obţinere de acizi (clorhidric, fosforic, azotic, sulfuric); - obţinere de clor; - obţinere de alcali (NaOH, KOH, NH_3) - îngrăşaminte minerale; - fibre de vâscoză;	- eliberare de gaze (SO_2, SO_3, H_2S, HF, Cl_2, CS_2); - eliberare de vapori (HCl, HNO_3, NH_3); - eliberare de particule;
	Uzine chimice de produse organice	- rafinarea petrolului şi obţinerea de produse din petrol; - depozitări, transport de coloranţi şi medicamente, mase plastice, pesticide, detergenţi, cauciuc;	- hidrocarburi; - solvenţi; - esteri; - alcooli; - fenoli; - mercaptani; - negru de fum;
	Uzine de hârtie şi celuloză	- transport, măcinare produse de pastă înălbire	- pulberi; - SO_2; - Cl; - Mercaptani;
	Industria alimentară şi produse animaliere	- transport, depozitare, prelucrare materii prime, intermediare şi finite;	- pulberi; - substanţe odorante;
Arderi	Crematorii de	- transport, depozitare, uscare,	- particule, substanţe

reziduale	bloc, cartier, oraş	ardere	odorante, fum, cenuşă.
Transporturi	Autovehicule	- tanc, carburator, eşapament	- CO, CO_2, NO_x, Pb; - Fum; - Hidrocarburi; - Particule; - Aldehide;
	Locomotive	- ardere incompletă - combustibili	- fum; - COO, CO_2, SO_2, H_2S; - hidrocarburi
	Nave	- ardere incompletă; - combustibili	- fum; - COO, CO_2, SO_2, H_2S; - Hidrocarburi
	Avioane	- combustii de diferiţi combustibili superiori	- vapori; - hidrocarburi; - oxizi de azot; - aldehide;
Casnice	Sisteme de încălzire	- combustii de diferiţi combustibili	- cenuşă; - fum; - CO, CO_2, SO_2.
Tutun	- ţigări - pipă	- fumat	- CO; - Fum; - Hidrocarburi; - Nicotină; - Oxizi de azot; - Pb.

1.1.1.1. Sursele naturale şi poluanţii specifici ai aerului nu provoacă decât în mod excepţional poluări importante ale atmosferei. Cea mai comună dintre poluările naturale este poluarea cu pulberi provenite din erodarea straturilor superficiale ale solului, ridicate de vânt până la o anumită altitudine. Furtunile de praf pot constitui uneori factori de poluare care pot influenţa sănătatea populaţiei. În anumite condiţii meteorologice s-au semnalat transporturi masive de praf, de sol, până la distanţe apreciabile de locul de producere. Alte surse sunt: omul şi animalele (prin procesele fiziologice evacuează CO_2 şi viruşi), plantele (eliberează fungi, polen, substanţe organice şi anorganice), solul (pulberi, ca urmare a eroziunii, viruşi), apa (în special cea marină prin aerosoli încărcaţi cu săruri), descompunerea materiilor organice vegetale şi animale (CH_4, NH_4, H_2S, NH_3, CO_2, etc), vulcanii (prin cenuşă, compuşi de sulf, oxizi de azot şi carbon), incendiile maselor vegetale (cenuşă, oxizi de azot, sulf, carbon, etc.), radioactivitatea terestră şi cosmică (prin radionuclizi emişi de roci ^{226}Ra, ^{228}Ra şi descendenţi şi de provenienţă cosmică ^{10}Be, ^{36}Cl,

^{14}C, ^{3}H, ^{22}Na, etc), descărcările electrice (prin generarea de ozon la altitudini mici).

Vulcanii. Prin pulverizarea lavei vulcanice în timpul erupţiei se poluează atmosfera cu pulberi solide, gaze şi vapori, uneori deosebit de toxici prin conţinutul lor mare în compuşi ai sulfului. Vulcanii activi poluează continuu atmosfera prin produsele gazoase emise prin cratere şi crăpături numite fumorole. Cea mai puternică erupţie s-a produs în Indonezia în 1883, a vulcanului Krakatoa, când a fost proiectată în atmosferă o cantitate de $50x10^6$tm material vulcanic, comparativ cu $4x10^6$ t pulbere obţinută prin activitatea omului. Această erupţie a produs o scădere cu 10% a transparenţei atmosferei pe parcursul mai multor luni. Totodată, pulberile emanate pot produce scăderea temperaturii medii la suprafaţa solului cu 1^0C şi cu 1^0F.

Furtunile de praf provocate de uragane, cicloane, trombe asociate cu eroziunea solului produc poluarea atmosferei pe o mare întindere ce poate să cuprindă mai multe ţări, putând trece de pe un continent pe altul. Pulberea poate fi ridicată până la mare înălţime, iar odată ajunsă într-o zonă anticiclonică începe să se depună. S-a estimat că în fiecare an atmosfera poartă peste 30.000.000 t praf, ceea ce a produs de-a lungul timpului îngroparea atâtor vestigii ale antichităţii. Zonele cele mai supuse unor astfel de fenomene sunt: Africa de Nord şi de Sud, Asia Centrală, Centrul şi Sudul Americii de Nord şi Centrul Australiei, în aceste zone vânturile fiind puternice şi calde: *Simunul, Harmatanul, Khamsin.* Astfel *Simunul* produce furtunile de nisip din Sahara şi trece peste Medieranä în Europa sub numele de *Sirocco.*

Ceaţa apare de obicei în vecinătatea mărilor şi oceanelor care aduc în atmosfera continentală sare sub formă de cristale, ce constituie nucleele de condensare a vaporilor de apă. Principalele săruri sunt: KCl, NaCl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, KBr. Ceaţa este frecventă şi în zonele continentale, în Anglia fiind principala sursă a formării smogului reducător acid, care este deosebit de dăunător sănătăţii.

Eroziunea eoliană este accentuată în zonele de stepă, a căror soluri au o textură nisipoasă sau constituită din particule fine de aluviuni în perioadele de secetă. Despădueririle masive au expus solul la eroziune, aceasta reprezentând una dintre marile catastrofe ecologice, rezultat al acţiunii omului. La scară globală a fost estimat că în absenţa unor măsuri eficace, eroziunea solurilor va conduce la pierderea a 20% din suprafaţa totală a terenurilor cultivabile în lume până în anul 2010. Acestea vor fi transportate pe fundul bazinelor de apă. Pulberile de praf, îngreunează respiraţia şi vederea, reduce radiaţia solară, transportă spori şi ouă de

paraziţi. Mici cantităţi de pulberi meteorice pătrund în mod constant şi continuu în atmosferă. După evaluările efectuate de NASA se estimează pătrunderea în atmosfera terestră a 10.000 t/zi pulberi. Acestea se depun cu o viteză extrem de mică deoarece au dimensiuni de ordinul micronilor. Comparând la diferite altitudini concentraţia particulelor de origine terestră cu cea extraterestră s-a putut afirma că, de la 10 km în sus aerosolii de origine extraterestră este preponderenţi.

Descompunerea reziduurilor organice poate fi produsă prin descompunerea anaerobă sau aerobă, enzimatică sau bacteriană a reziduurilor ca: frunze, deşeuri organice industriale sau alimentare, dejecţii umane şi animale, cadavre, rezultând NH_3, H_2S, CO_2.

Descompunerea anaerobă se numeşte putrefacţie, în urma căreia sunt puse în libertate unele substanţe toxice, rău mirositoare şi inflamabile: CH_4, NH_3, H_2S. De aceea, pătrunderea în excavaţii trebuie să se facă cu multă precauţie. Digestia nămolului în bazine, în staţiile de epurare, în rampele de gunoi, în canale, în apele stătătoare, în gropi septice, poate dura ani şi zeci de ani, urmate de creşterea presiunii gazelor, ce poate produce explozii şi incendii la o distanţă uneori depărtată de sursă.

Particulele vegetale sunt reprezentate de polenuri, ciuperci, spori, mucegaiuri, alge şi fermenţi, fiind produse de ierburi şi arbori. Microbiologia şi inframicrobiologia se ocupă de studiul infestării aerului şi efectele alergice ale acestor particule. Astfel, polenurile au diametre de 10-15 microni, fiind identificate până la altitudini de peste 12.000 m, iar sporii şi ciupercile până la 1600 m. Concentraţia maximă la 45 m s-a aproximat în lunile iulie şi august. Particulele vegetale sunt mult mai periculoase decât particulele de praf, deoarece o singură particulă poate declanşa îmbolnăvirea mai multor organisme vii. Aceste particule, alături de virusuri, bacterii şi microbi reprezintă principalii poluanţi patogeni ai aerului.

Ionizarea atmosferei este rezultatul formării unui surplus de ioni pozitivi şi negativi, în diferite zone, în care oamenii îşi desfăşoară activitatea. Studii recente au arătat că, de fapt, există o dependenţă între schimbările meteorologice şi ionizarea atmosferei, acestea ducând la accidente cardiovasculare, reacţii enzimatice exagerate care suprasolicită organismele bolnave. Cauza principală a ionizării straturilor înalte ale atmosferei o constituie intensificarea activităţii solare în anumite perioade de timp, iar a straturilor inferioare, micşorarea sau perforarea stratului de protecţie a pământului, ozonosfera, lăsând astfel cale liberă radiaţiilor ultraviolete, cu acţiune ionizantă. Echilibrul electric al atmosferei poate fi

perturbat şi de activitatea umană, prin instalaţii şi materiale radioactive, linii de înaltă tensiune etc., aceasta fiind de fapt prima etapă în cadrul procesului de poluare electrică. Următoarea etapă constă în separarea ionilor formaţi concomitent, aceasta având la bază gradientul electric vertical, natural al pământului, perturbat de dinamica atmosferei şi de concentrarea selectivă a sarcinilor pe suprafaţa particulelor de pulberi existente sau eliminate în atmosferă de diferite surse. S-a demonstrat că: ionii negativi au rol benefic pentru sănătatea umană (în cazul O_2 aceştia au efecte inverse, accelerând transportul O_2); ionii pozitivi ai CO_2 diminuează frecvenţa bătăilor cililor traheii, provocând fenomene de vaso-contracţie şi o mărire a frecvenţei respiratorii. Ionizarea controlată a incintelor de lucru şi a camerelor spitalelor cardiologice a devenit o prioritate, fiind deja comercializate ionometre pentru măsurarea gradului de ionizare, precum şi generatoare de ioni capabile să corecteze în spaţii reduse dezechilibrul ionic.

Reacţiile chimice din atmosferă. Aerul din atmosferă acţionează asupra poluanţilor prin acţiunea oxidantă datorată oxigenului pe care îl conţine. Unii poluanţi îşi păstrează integral identitatea după pătrunderea lor în atmosferă, ceilalţi având tendinţa de a trece în compuşi cât mai stabili, prin reacţii chimice, facilitate de prezenţa radiaţiilor solare, temperaturii, oxigenului, vaporilor şi picăturilor de apă, dar şi particulelor solide şi lichide care diluează concentraţia poluanţilor gazoşi. Alte particule joacă rol de catalizatori de suprafaţă.

Radioactivitatea cosmică e posibil să fie responsabilă de mutaţii genetice, ce au condus la evoluţia ulterioară a speciilor animale şi vegetale spre fauna şi flora actuală. Iradierea pământului cu raze cosmice depinde de câmpul magnetic terestru ca de exemplu, centurile magnetice Van Alien ce-l înconjoară. Acesta joacă rol de depozitor şi selector al razelor cosmice. De asemenea atmosfera şi scoarţa terestră se comportă ca ecrane împotriva radiaţiei. În stratosferă pericolul de iradiere este mai mare decât în troposferă, datorită furtunilor magnetice, cauzate de activitatea solară intensă. Omul nu este supus numai iradierii externe, prin componenta cosmică, ci şi contaminării cu substanţe radioactive, care se află în mediul său de existenţă – componenta telurică.

Radiaţia telurică este cauzată de prezenţa în scoarţa pământului a numeroase elemente radioactive care emit continuu radiaţii ionizante (α, β, γ). Cele mai radioactive elemente, sunt cele de la sfârşitul tabelului periodic al elementelor, între (Tl) şi (U), (Tl, Pb, Bi, Po, At, Fr, Ra, Ac, Th, Pa); după (U) urmează (Np) şi (Pu) ce se găsesc în minereurile bogate în uraniu (pehblendă, carnotită) în cantităţi mici de ordinul 10^{-14} g/g

minereu. Acestea s-au format din uraniu, din captare de neutroni, proveniţi fie din fisiunea naturală a uraniului, fie din reacţiile nucleare provocate de razele cosmice asupra straturilor de la suprafaţa zăcămintelor. Unii radioizotopi sunt produşi prin acţiunea razelor cosmice asupra azotului; de fapt, are loc acţiunea neutronilor obţinuţi prin separaţie de către radiaţia cosmică.

Unele elemente, cum ar fi ^{90}Sr şi ^{137}Cs ajung în atmosferă în urma exploziilor nucleare şi din deşeurile radioactive; ele vor substitui calciul, respectiv potasiul, din materia vie prin lanţurile trofice. Cum perioadele lor de înjumătăţire sunt destul de mari, de 28, respectiv 32 ani, vor iradia organismele timp îndelungat, periclitându-le sănătatea.

1.1.1.2. Surse artificiale sunt mult mai importante, înmulţirea acestora constituind cauza pentru care protecţia aerului reprezintă o problemă vitală a lumii contemporane. Aceste surse sunt o urmare a activităţii omului, progresului, societăţii, în primul rând procesului de industrializare şi urbanizare, având drept fenomen de însoţire poluarea mediului - implicit şi poluarea aerului. Industria reprezintă la ora actuală cea mai importantă sursă de poluare a planetei, pornind de la poluarea locurilor de muncă şi până la perturbarea echilibrelor ecologice ale planetei. Poluarea la locul de muncă este foarte frecventă şi are drept scop apariţia de boli profesionale. Capacităţile de producţie au crescut din punct de vedere al puterii instalate – de la 200 MW la 5000 MW. Paralel cu această creştere vertiginoasă au evoluat şi posibilităţile tehnice de epurare a evacuărilor de pulberi – 75% din acestea fiind reţinute prin diferite metode de filtrare. Tehnologia învechită, care nu beneficiază de condiţii favorabile pentru autopurificare reprezintă principala problemă a protecţiei mediului. O altă sursă de poluare o reprezintă materialele produse de diferiţi agenţi poluanţi: cărbuni, minerale, impurităţi din aceste materii (sulf, arsen, mercur), substanţe intermediare, produse finite (ciment, negru de fum, clor).

Dacă ne referim la câteva surse preponderent poluante, nu putem exclude *industria termoenergetică* poluatoare prin combustie, produsă de: instalaţiile de încălzire centrală şi domestică, mijloacele de transport, instalaţiile de distrugere prin ardere a deşeurilor. Poluarea produsă de termocentrale (acestea produc 80% din necesarul de energie electrică utilizând combustibili fosili) este strâns legată de cantitatea de cenuşă rezultată din cărbunii superiori (5-10%), iar din cei inferiori (40-50%), reprezentând de altfel unul din criteriile cantitative de apreciere a calităţii cărbunilor. Printr-o combustie incompletă a cărbunilor, gazele rezultate sunt bogate în cenuşă, funingine şi particule de cărbune nears. Particulele

fine de funingine provin din tratarea gudroanelor şi hidrocarburilor, atât din cărbuni cât şi din ţiţei. Acestea se pot aglomera, putând atinge dimensiuni de ordinul milimetrilor. Datorită suprafeţei lor specifice mari, absorb hidrocarburile aromatice policiclice (HPA), oxizi acizi şi acizi, ca dovadă funinginea are un caracter acid.

O altă poluare determinată de industria termoenergetică o reprezintă arderea incompletă a carbonului până la CO, prezentând următoarele dezavantaje: degajă o cantitate de 3,5 ori mai mică de căldură decât o ardere completă şi conduce la un gaz toxic. Cu cât raportul CO_2/CO este mai mare, cu atât randamentul arderii este mai bun. În instalaţiile moderne, cantitatea de CO scade aproape de 0, aceasta reprezentând obiectivul fiecărui tehnolog. Hidrocaburile policiclice aromatice (HAP) sunt absorbite şi concentrate pe funingine.

Poluarea mai poate fi produsă de sulful conţinut în cărbuni în proporţie de 0,6-6%, petrol 0,1-4%, care se regăseşte sub formă de sulfaţi în cenuşă, iar cel organic şi în sulfuri. Aceştia au acţiune puternic corozivă asupra materialelor metalice cu care vin în contact, scoţându-le timpuriu din uz. Problema poluării atmosferei cu acizi ai sulfului este numai parţial rezolvată, prin spălarea cărbunelui şi înălţarea coşurilor de emisie la 200 m. Aceste măsuri sunt insuficiente, ca dovadă că poluarea cu SO_2 a atmosferei se resimte până la 8-10 km în jurul termocentralelor cu tehnologie învechită.

Oxizii azotului provin din reacţia dintre oxigen şi azotul din aer la temperatura de combustie sau la temperaturi mai înalte. Industria termoenergetică este responsabilă de 50% din cantitatea de NO_x ce poluează atmosfera, restul provenind din mijloacele de transport. Aceeaşi industrie este responsabilă şi pentru poluarea cu arsen provenit din combustia cărbunelui. Oxidul de azot, alături de compuşii organici volatili, este şi un precursor al ozonului de la nivelul solului şi a altor poluanţi fotochimici.

Industria siderurgică poluează atmosfera cu pulberi si gaze, datorită impurităţilor existente în materia primă (minereu de fier) şi datorită operaţiilor tehnologice neermetice. Tehnologia din siderurgie prezintă într-o fază iniţială două operaţii: deconcentrarea minereului în compuşi utili (aglomerarea) şi deconcentrare în carbon a cărbunilor (cocsificarea). În urma acestor procese este elaborată fonta şi oţelul, care apoi în turnătorii sunt transformate în diferite produse. Poluarea cu pulberi se produce la încărcarea şi descărcarea benzilor care transportă minereul, iar cu gaze (SO_3, CO_2) în timpul expunerii la foc. Sistemele de epurare reţin pulberile, în timp ce gazele sunt evacuate în atmosferă. Cocsificarea

constă în încălzirea (1000^0C) în absenţa aerului a cărbunilor în scopul eliminării substanţelor volatile şi îmbogăţirii în carbon. Aceasta urmăreşte: mărirea puterii calorice prin creşterea conţinutului în carbon (95%) şi a rezistenţelor mecanice, evitarea aprinderii explozive, la temperaturi scăzute, specifică compuşilor volatili din cărbuni, apoi încălzirea este urmată de încărcarea în vagoane şi răcirea cu apă. Pentru obţinerea cocsului se foloseşte huilă cocsificabilă, având un conţinut mare de bitum natural şi compuşi fuzibili, care se topesc în timpul procesului de cocsificare – constituind, de fapt, liantul ce aglutinează praful de cărbune. În procesul de elaborare a fontei, din minereul de fier, cocs şi fondant la 1500^0C, poluarea este mai mică, deoarece pulberile şi gazele rezultate trec prin caupere pentru recuperarea căldurii, în scopul preîncălzirii aerului îmbogăţit în oxigen (la 1000^0C) ce se introduce în proces. Pulberile rezultate după filtrare sunt reintroduse în proces. În elaborarea oţelului, prin oxidarea impurităţilor din fonta topită, se produce poluarea atmosferei cu pulberi (fum roşu), CO, SO_3, compuşi ai fluorului, compuşi ai arsenului, degajări de acroleină şi fenoli etc.

Industria metalurgică poluează prin sulfuri în urma tehnologiei aplicate pentru obţinerea metalului din minereu. Cele mai multe minereuri sunt supuse mai întâi operaţiei de concentrare în componenţi utili, prin îndepărtarea componenţilor nefolositori (sterilul). Separarea se realizează prin operaţiuni mecanice, după care urmează tratarea minereului pulverizat, sub agitare continuă, cu un curent de apă, cu un ulei mai uşor decât apa şi un spumant, timp în care sterilul se depune. În cazul zincului, îmbogăţirea în minereu util se face prin procedee pirometalurgice (prăjire). În funcţie de natura lor (oxizi, sulfuri) concentratul se supune fie unei reduceri cu carbon (pentru oxizii de fier şi staniu), fie unei prăjiri oxidante (pentru sulfurile de zinc, plumb, cupru), cu aer, când metalele sunt transformate în oxizi, iar sulful în SO_2. În etapele în care se foloseşte topirea din cadrul proceselor tehnologice, vaporii de metale formează cu aerul un aerosol ce se răspândeşte până la mare distanţă. Unii dintre vapori au o toxicitate mare (plumbul şi mercurul). După procesul de rafinare, diferiţii reducători adăugaţi reacţionează cu impurităţile. Dintre metalele neferoase cele mai toxice pentru organismele vii sunt plumbul, mercurul şi arsenul.

Industria materialelor de construcţii. Pentru producerea materialelor de construcţii se folosesc cantităţi mari de roci naturale, concasate, măcinate şi arse la diferite temperaturi. În cursul acestor procese se produce o cantitate mare de pulbere, de obicei netoxică. Industria cimentului reprezintă ramura cea mai poluantă. Cimentul este

obţinut din calcar şi argilă arse la 1500^0C. Materialul obţinut se numeşte clincher de ciment, care se macină cu 3-5% ghips şi eventual cu o serie de materiale refolosibile (zgură, cenuşă, calcar). De-a lungul procesului tehnologic sunt emise în atmosferă mari cantităţi de pulberi, cu toate că fluxul tehnologic presupune şi epurarea efectuată de electrofiltre. În acest sens sunt aplicate două procese tehnologice: *procedeul uscat*, în care materiile prime sunt deshidratate în uscătoare şi măcinate în mori, şi *procedeul umed* unde materiile prime sunt amestecate cu apă şi măcinate, pe cale umedă, după care pasta este trecută în cuptoare rotative. Din punct de vedere al poluării, în procedeul uscat cantitatea de pulberi emise este cu 25-50% mai mare faţă de cea din procedeul umed. După cum am amintit, epurarea pulberilor se face cu electrofiltre, totuşi, 0,3-0,5% din materia primă este eliminată în atmosferă, faţă de 10% în lipsa instalaţiilor de filtrare. Procentul de pierderi este mic, dar raportat la peste jumătate de miliard de tone pe an, cât reprezintă producţia mondială, cantitatea devine considerabilă. Pulberile separate în electrofiltre sunt reintroduse în ciclul de producţie.

Un alt poluant rezultat din industria materialelor de construcţii îl reprezintă oxidul de magneziu (magnezitul) care se obţine prin arderea carbonatului de magneziu la 1600^0C. Este utilizat în compoziţia materialelor refractare, datorită temperaturii lui mari de topire.

Alţi poluanţi rezultă în urma obţinerii ipsosului, varului, ceramicii şi sticlei, atmosfera fiind poluată tot cu pulberi bogate în silicaţi şi sulfaţi de aluminiu. Atmosfera mai poate fi poluată cu funingine şi hidrocarburi rezultate în urma utilizării bitumurilor pentru hidroizolaţii şi îmbrăcăminţile rutiere. Azbestul utilizat în construcţii sub formă de fibre, datorită rezistenţei lui mari la temperaturi, este eliberat în atmosferă de fabricile ce produc azbest şi azbociment.

Industria chimică prelucrează o gamă largă de materii prime, pornind de la minerale până la produşi de sinteză: gaz metan, cărbune, petrol, gaze de sondă, produse petroliere, gaz de sinteză. Poluanţii eliminaţi în aer şi apă sunt fie cei comuni tuturor industriilor (pulberi, SO_2, CO), fie poluanţi specifici, deosebit de toxici şi corozivi, pentru care se iau măsuri de epurare obligatorii, numai că acestea nu sunt întotdeauna suficient de eficace.

Principalii poluanţi provin de la fabricile producătoare de acizi, care folosesc ca materie primă mineralele ce conţin nemetalul din compoziţia acidului: sulf, clor, azot, fosfor, fluor. Acizii sunt utilizaţi aproape în toate ramurile industriei şi mai ales la obţinerea îngrăşămintelor. De exemplu, acidul clorhidric ca şi cel sulfuric, chiar

dacă se obțin prin metode diferite, produc arsuri grave lucrătorilor ce-i manipulează în diferite scopuri, cum ar fi: obținerea îngrășămintelor, fabricarea mătăsii artificiale, atelierele de încărcare a acumulatorilor (aerosolii de H_2SO_4), decaparea fontei, a oțelului și a altor aliaje (operația are loc la cald, cu degajare de H_2 care antrenează și H_2SO_4), rafinarea petrolului, obținerea alcoolului din alchene. Acidul sulfuric prezintă mare aviditate fața de apă, adică scoate din substanțele organice (piele, plastic, țesături) hidrogenul și oxigenul sub formă de apă, în urma căreia produsul se îmbogățește în carbon (se carbonizează). De aceea, H_2SO_4 concentrat este considerat cel mai vătămător acid pentru masa vie, producând arsuri deosebit de grave. În procesul tehnologic de epurare, aerosolii ce conțin H_2SO_4 se filtrează prin filtre din fibre metalice și apoi se barbotează prin soluții alcaline.

Acidul azotic poluează atmosfera cu NO, NO_2 și cu HNO_3 sub formă de aerosoli. Aceştia odată evacuați în atmosferă, dau o culoare roşcată gazelor, numită „coadă de vulpe", specifică fabricilor de HNOx. Poluanții rezultați pot fi reținuți prin epurări cu apă, soluții alcaline de bicarbonat de amoniu, amoniac, nitrit și nitrat de calciu, hidroxid de sodiu, neavând un randament generalizabil.

Acidul fosforic se fabrică industrial din apatită cu un acid tare (H_2SO_4, HCl, HNO_3) sau prin dizolvarea în apă a P_2O_3 obținut din arderea fosforului. În principal acesta este utilizat la fabricarea îngrășămintelor chimice, timp în care sunt puşi în libertate HF, F_2 datorită impurităților prezente în materia primă și aerosoli de H_3PO_4.

Acidul fluorhidric poluează atmosfera cu HFl, H_2SiF_6 și H_2S, chiar dacă acest amestec de gaze este barbotat prin soluții alcaline.

Acidul sulfurat provine din rafinarea și cracarea petrolului brut, ce are în compoziție sulf, chimizarea cărbunilor cu mult sulf, fabricarea cauciucului și a ebonitei, fabricarea unor uleiuri minerale, fabricarea fibrei de vâscoză, rezultatul acțiunii acestuia manifestându-se prin iritații asupra mucoaselor și dereglări ale sistemului nervos.

Clorul rezultă din electroliza clorurii de sodiu prin diferite procedee: cu diafragmă și cu catod de mercur, utilizându-se la fabricarea a numeroşi compuşi, ei înşişi poluanți (pesticide, HCl). Este utilizat și ca dezinfectant, decolorant și reactiv în: sterilizarea apei potabile și în industriile: textilă, celulozei și hârtiei, farmaceutică. Cea mai vătămătoare poluare este produsă de clor gazos, în timpul avariilor. Gazele reziduale ce conțin clor sunt epurate la trecerea prin scrubere, cu soluție alcalină sau cu CCl_4.

Principalele îngrășămintele chimice, fosfatice și azotoase folosesc ca materie primă acizii: sulfuric, fosforic, azotic și sărurile – fosfați și azotați. Poluarea produsă este cea corespunzătoare materiilor prime care au fost prezentate anterior.

Industria petrochimică produce carburanți și lubrefianți, cât și diverși compuși proveniți din petrol care la rândul lor constituie materie primă pentru alte secții industriale. În diferitele procese tehnologice au loc separări, distilări, desulfurări în urma cărora sunt eliberați următorii poluanți: hidrocarburi evaporate în timpul operațiunilor de încărcare, descărcare, transport etc.; oxizi ai sulfului și H_2S obținuți în procesul de desulfurare al petrolului, în operații de cracare, încălzire, combustie; mercaptani rezultați în timpul tratamentului la care este supus petrolul cu un conținut ridicat de sulf. Alți poluanți: aldehide, acizi organici, amoniac și particule solide.

Industriile petrochimică și carbochimică emit în atmosferă ca principali poluanți: hidrocarburi aromatice – benzen și derivații săi, utilizate ca solvenți, reactivi, materii prime pentru diverși produși.

Benzina: cel mai important produs al distilării, utilizat ca solvent, carburant, reactiv, materie primă pentru obținerea derivaților aromatici.

Alcoolii, esterii, cetonele, fenolii (crezoli, naftoli) provin în atmosferă de la fabricile producătoare, cât și de la cele ce-i utilizează ca materie primă pentru: fibre sintetice, industria farmaceutică, materiale de vopsitorie, coloranți.

Industria lemnului, hârtiei și celulozei. Celuloza se obține din lemn, stuf și paie, prin două procedee: bisulfitic și sulfat. În timpul proceselor tehnologice, sunt evacuate în mediu pulberi de lemn, care sunt reținute în cicloane umede și filtre. În timpul macerării se pot degaja însă mercaptani, H_2S și sulfuri urât mirositoare, încercarea de epurare a acestora având o eficacitate parțială.

Industria alimentară poluează cu pulberi rezultate din măcinarea cerealelor, obținerea laptelui pulverizat și a gazelor urât mirositoare rezultate din fermentațiile produselor de proveniență animală (pește, carne) și vegetală. Gazele toxice și urât mirositoare pot fi: mono, di, trimetilamină, putresceină, acroleină, cadaverină, indol, scatol, NH_3, H_2S, mercaptan etc. Pentru evitarea poluării se recomandă folosirea de tehnologii ermetice, iar în cazul în care au loc astfel de scăpări, se pot aplica diverse metode de distrugere a compușilor, ca: trecerea lor prin soluție de $KMnO_4$ 1%, apă de clor.

Industria pielăriei cuprinde tăbăcăriile, întreprinderile de tratare a părului, pufului, unghiilor și coarnelor.

Industria zootehnică ridică probleme privind contaminarea mediului cu deşeuri animaliere, care în urma fermentaţiei degajă mirosuri ce se răspândesc la mai mulţi kilometri. Acest tip de poluare poate fi combătut prin utilizarea de soluţii oxidante ($KMnO_4$, Cl_2, O_2 etc.) prin folosirea bălegarului ca îngrăşământ, cu excepţia celui de porci, prin introducerea lor în bataluri închise.

Surse de poluare radioactivă

Mineritul uraniului şi plutoniului

Uraniul constituie materia primă pentru industria energetică nucleară. Se găseşte în mai mult de 100 minereuri, în proporţii mai mari de 1% şi în proporţii mai mici în roci ca: granit, fosfaţi, cărbuni etc. În scoarţa terestră există un conţinut mediu de uraniu de 4g la tona de rocă, în apa mărilor de 3 mg la tona de apă, în cereale (10-100 mg/tonă) etc. În asemenea condiţii omul introduce zilnic în organism peste 1 μg uraniu, odată cu apa şi alimentele. În regiunile cu depozite de uraniu cei mai expuşi sunt minerii, care odată cu aerul inspiră radon gazos ^{222}Rn, un descendent al uraniului.

Plutoniul se extrage de ordinul zecilor de tone pe an. S-a estimat că producţia într-o singură ţară ar fi suficientă pentru a distruge întreaga omenire. În urma mineritului rezultă mari cantităţi de apă slab radioactivă şi steril radioactiv. Apele radioactive sunt contaminate printr-o autoprecipitare, cu excepţia radiului, care necesită o tratare a apelor cu lapte de var. Sterilul, rezultat la îmbogăţirea minereului în component util, se depozitează departe de centrele populate.

Uzinele de preparare a combustibilului nuclear. Industria nucleară comportă o serie de etape: extracţia materialului fosil din minele de uraniu, prepararea „elementelor combustibile", urmată de păstrarea într-un reactor de putere şi retratarea lor într-o uzină specializată. Pentru fiecare tonă de combustibil nuclear rezultă 400 m^3 de ape reziduale cu activitate de câţiva microcurie/m^3.

Experienţele nucleare. În urma tratatului semnat în anul 1962 se interzic experienţele nucleare în atmosferă, datorită existenţei în aer a produşilor de fisiune (aprox. 170 megatone, echivalentul a 8500 de bombe tip Hiroshima), fapt de care nu s-a ţinut cont în istoria umanităţii.

Produşii radioactivi rezultaţi în urma acestor experienţe revin prin sedimentare la suprafaţa continentelor şi oceanelor. Totodată, şi precipitaţiile aduc la suprafaţa Terrei deşeuri radioactive dispersate în atmosferă, toate acestea pătrunzând în lanţurile trofice.

Avariile şi accidentele sunt rezultatul neglijenţei în fluxurile tehnologice nucleare, care pot produce contaminări grave asupra omenirii.

Riscul de producere a acestor accidente în industria nucleară a crescut şi datorită învechirii instalaţiilor. De exemplu, singurul accident de proporţii survenit la un reactor electric nuclear a fost cel de la Cernobîl (1986). În incendiul care a durat câteva zile au ars 250 t de grafit, adică 10% din cantitatea totală. Totodată, au fost eliberate în medie 3,5% din radioactivitatea conţinută, respectiv 50 milioane de Ci. Cu toate aceste impedimente, se estimează că baza energetică a mileniului III va fi energia nucleară care se va obţine în instalaţii mai puţin poluante faţă de reactoarele cu fisiune nucleară.

Surse de poluare sonoră

Poluarea sonoră reprezintă expunerea oamenilor sau a animalelor la sunete ale căror intensităţi sunt stresante sau care afectează sistemul auditiv. Deşi unele sunete puternice fac parte din natură, în ultimele două secole zonele urbane şi industriale au devenit extrem de zgomotoase.

Undele mecanice sub formă de trepidaţii, sunete, infrasunete, ultrasunete poluează mediul prin efectele lor psihologice epuizante pe care le creează omului.

Intensitatea sunetelor se măsoară în decibeli. Decibelul este unitatea de măsură a nivelului de presiune acustică.

Zgomotul, din punct de vedere fizic este compus din mai multe sunete suprapuse a căror frecvenţă se află în diferite raporturi. Trepidaţiile produse de marile unităţi de forţă sau de vehiculele grele sunt supărătoare pentru oameni, introduc erori în funcţionarea aparatelor de măsură şi ameninţă securitatea construcţiilor. Sunetele se caracterizează prin: intensitate, durată şi frecvenţă. În cazul în care acestea depăşesc normalitatea devin nocive pentru sănătatea umană.

Cea mai mare parte din poluarea fonică provine de la automobile (84%), trenuri (4%) şi avioane. Echipamentele de construcţie şi maşinile din fabrici produc sunete care pot fi asurzitoare (7%). Unele aparate casnice, instrumente muzicale şi jucării pot fi la fel de zgomotoase ca şi pocnitorile şi armele de foc. În marile metropole, zgomotul s-a dublat în ultimii zece ani, în perspectivă liniştea se va considera un articol de lux. De o deosebită importanţă este problema traficului aerian, ce se află într-o continuă dezvoltare. În special avioanele supersonice stârnesc numeroase proteste, datorită poluării sonore produse mai ales de boom-ul lor caracteristic.

În ţările din Comunitatea Europeană s-a stabilit valoarea de 50 dB/zi pentru zgomotul din oraşe. Astfel, s-a creat o reţea de „experţi în zgomot" a căror misiune e să acorde asistenţă pentru dezvoltarea unei „Politici Europene a zgomotului".

Zgomotul produce asupra omului o serie de efecte, atât fiziologice cât şi psihologice. În funcţie de tăria zgomotului există mai multe categorii de efecte dăunătoare. Principalele reacţii mari la nivel de zgomot sunt: apariţia unor afecţiuni ale urechii, afecţiuni psihice, reducerea eficienţei muncii, reducerea posibilităţilor de comunicare. Se apreciază că zgomotele până la 30 dB (A) nu afectează sănătatea şi odihna. În intervalul 30-65 dB (A) sunt cuprinse zgomotele obişnuite ale activităţii cotidiene care sunt supărătoare pentru odihnă. Zgomotele care au intensitatea sonoră între 65-90 dB (A) sunt în general produse de traficul rutier şi de industrie. Pe termen lung afectează starea de sănătate, producând tulburări psihice şi fiziologice. Zgomotele puternice de peste 90 dB (A) pot cauza leziuni ale urechii interne care conduc la surditate. Normele internaţionale şi standardele prevăd că spectrul de zgomot la evacuare se obţine cu fonometrul plasat la nivelul capătului ţevii de eşapament, la distanţa de 1 m perpendicular pe direcţia de ieşire a gazelor.

Cercetările efectuate la nivelul Uniunii Europene au ajuns la concluzia că circa 25% din populaţie este afectată de zgomotele civilizaţiei. Din analizele rezultate s-a constatat că sursele de zgomot cele mai nocive provin de la traficul rutier (Figura 1.1) şi mai exact de la autocamioane, autobuze, motociclete şi autoturisme sport.

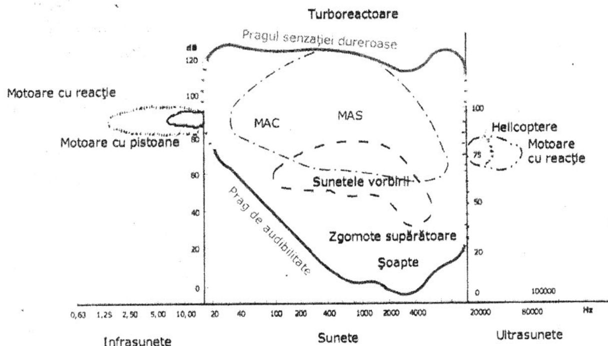


Figura 1.1. Surse de poluare sonoră

1.1.2. Clasificarea surselor de poluare după formă

• *Surse punctuale*: jeturile de gaze sunt eliminate în atmosfera liberă printr-un sistem de dirijare (conductă, coş), cu o secţiune de evacuare a cărei dimensiuni sunt neglijabile în raport cu dimensiunile topografice ale locului;

• *surse liniare:* caracterizate printr-o mărime în planul orizontal, a cărei dimensiune nu poate fi neglijată în raport cu dimensiunile topografice ale locului (de exemplu o arteră de trafic auto intens);

• *surse de suprafaţă:* caracterizate prin arii ale căror dimensiuni nu pot fi neglijate în comparaţie cu dimensiunile topografice ale zonei (de exemplu: un cartier privit la scara oraşului, un oraş privit la scara unei zone mai largi);

• *surse de volum:* caracterizate prin emisii în cele trei direcţii care nu pot fi neglijate în raport cu dimensiunile volumului poluant (volume mari de aer în atmosferă purtătoare de poluanţi).

1.1.3. Clasificarea surselor de poluare după înălţime

În funcţie de înălţimea de la sol, la care se efectuează eliminarea de noxe în atmosferă, sursele de poluare se pot clasifica în:

- *surse la sol*;
- *surse joase* $h<50$ *m;*
- *surse medii* 50 *m*$<h<150$ *m;*
- *surse înalte* $h>150$ *m.*

1.1.4. Clasificarea surselor de poluare după mobilitate

Există surse fixe sau staţionare şi surse mobile: mijloace de transport rutier, feroviar, naval şi aerian.

Aceste surse de poluare a aerului pot fi clasificate în *surse staţionare* şi *surse mobile.*

• *Sursele staţionare* (vezi şi sursele artificiale) cuprind procesele de combustie şi procesele industriale diverse. Procesele de combustie - arderea combustibilului pentru obţinerea de energie – sunt folosite în scopuri industriale (centrale electrice etc.) pentru realizarea energiei calorice necesare încălzirii sau pentru incinerarea reziduurilor.

Produşii de petrol reprezintă de asemenea combustibili frecvent folosiţi în procesele de combustie din sursele staţionare. Principalii poluanţi emişi în atmosferă sunt oxizii de azot, oxizii de carbon, bioxidul de sulf (dependent de concentraţia sulfului în petrol), hidrocarburi - printre care şi hidrocarburile policiclice (benzopiren), precum şi suspensii

conţinând carbon şi cenuşă bogată în sulfaţi, precum şi alte substanţe prime printre care sunt de menţionat seleniul şi vanadiul.

• *Sursele mobile* sunt reprezentate de transporturile auto constituind pentru anumite ţări sau localităţi principalele surse de poluare. Astfel în USA 60% din totalul emisiilor poluante provin de la autovehicule, iar în unele localităţi ajunge până la 90%.

Emisiile de poluanţi ale autovehiculelor prezintă două particularităţi: în primul rând eliminarea se face foarte aproape de sol, fapt care duce la realizarea unor concentraţii ridicate la înălţimi foarte mici, chiar pentru gazele cu densitate mică şi mare capacitate de difuziune în atmosferă. În al doilea rând emisiile se fac pe întreaga suprafaţă a localităţii, diferenţele de concentraţii depinzând de intensitatea traficului şi posibilitatea de ventilaţie a străzii. Ca substanţe poluante formate dintr-un număr foarte mare (sute de substanţe), pe primul loc se situează gazele de eşapament. Volumul, natura şi concentraţia poluanţilor emişi depinde de tipul de autovehicul, de natura combustibilului şi de condiţiile tehnice de funcţionare. Indiferent de tipul de motor, autovehiculele poluează atmosfera cu: CO, NO_x, hidrocarburi nearse (HC), SO_2, aldehide, plumb, azbest, CO_2, funingine etc. Valorile limită stabilite de O.M.S. pentru principalii poluanţi sunt redate în tabelul 1.2.

Tabel 1.2

Limitele O.M.S.

Poluantul	**CO mg/m³/h**	**NO_2 (μg/m³/h)**	**SO_2 (μg/m³/h)**	**Benzen (μg/m³/h)**	**Particule (μg/m³/24h)**
Valoarea	10	200	350	10	50

Există o dependenţă a poluanţilor din gazele de eşapament, respectiv CO, NO_x şi HC notate cu simbolul C (carburant) şi aer (A). Astfel, se pot deduce următoarele concluzii comparative:

- la raporturi mici A/C, emisia de CO şi HC este mai mare datorită unor arderi incomplete (oxigen insuficient), iar cea de NO_x este mică, datorită temperaturii scăzute;

- amestecul stoechiometric (A/C=14,5) formează cantităţile cele mai mari de NO_x şi cantităţile minime de CO şi HC;

- soluţia aparentă a unei arderi nepoluante, implică dificultăţi în construcţia motoarelor şi mai ales la aprindere.

Gazele de eşapament reprezintă cea mai importantă sursă de CO în poluarea generală a atmosferei (60%). Studiile au determinat că 80% din cantitatea de CO este produsă în primele două minute de funcţionare a motorului şi reprezintă 11% din totalul gazelor de eşapament. Astfel, cu

cât creşte raportul aer-carburant (A/C), cu atât arderea este mai completă şi conţinutul în CO mai scăzut.

Concentraţia hidrocarburilor nearse scade odată cu mărirea raportului A/C până la valoarea lui stoechiometrică. De exemplu, pentru o benzină standard, cantitatea stoechiometrică de aer corespunde la A/C = 14,5. La un volum mare de aer A/C creşte, temperatura sistemului scade, combustia devine incompletă deşi oxigenul este suficient şi astfel rămân hidrocarburi nearse în gazele de eşapament. Acestea pot fi de tipul: parafine, olefine, aromatice şi acetilenice.

Un alt poluant este reprezentat de tetraetilul de plumb ($Pb(C_2H_5)_4$) care se adaugă în benzină pentru a mări cifra octanică (antidetonant). Creşterea numărului de vehicule impune o intensificare a studiilor legate de depoluarea gazelor de eşapament, astfel încât să poată fi respectate normele ce devin din ce în ce mai severe impuse de Uniunea Europeană, care propune reducerea emisiilor în gazele de eşapament; CO cu 75%, NO_x cu 50%, HC cu 70% şi a particulelor cu 40%.

O nouă metodă mai puţin poluantă o reprezintă utilizarea energiei de substituţie, care cuprinde: *gaz lichefiat de petrol* (GPL) alcătuit din propan şi butan, cu un indice octanic minim de 89, fiind mai bogat în H şi mai sărac în C decât carburanţii tradiţionali; *gaz lichefiat natural* (GNL, GNV) alcătuit din CH_4 cu indicele de octan de 130 şi care nu are în compoziţie S. Gazele de eşapament rezultate, faţă de cele din benzină, conţin mai puţin cu 60% CO, cu 28% CO_2 şi cu 55% HC + NO_x. *Motorul electric* reprezintă o perspectivă demnă de luat în seamă, mai ales pentru construcţiile care permit selectarea diferitelor moduri de funcţionare, cum ar fi electric, termic etc.

Poluarea produsă de avioane prezintă caracteristici specifice combustiei şi extinderii zborului în stratosferă. Agenţii poluanţi accentuează poluarea deoarece aerul este mai rarefiat în stratosferă decât în troposferă, ceea ce face ca aceştia să aibă un timp lung de acţiune. Avioanele produc poluarea aerului mai puţin decât alte mijloace de transport, datorită utilizării de turbine cu gaz şi a unui combustibil înalt rafinat. Vapoarele folosesc motoare cu ardere internă şi deci produc o poluare specific acestora, prezentată anterior. Locomotivele utilizează motoarele Diesel electrice care emit cei mai puţini poluanţi dintre toate vehiculele.

1.1.5. Clasificarea surselor de poluare după regimul de funcţionare:

- *surse continue:* caracterizate prin funcţionarea continuă, cu emisie constantă pe perioade medii sau lungi de timp (zile, luni, ani);
- *surse intermitente* caracterizate prin funcţionarea cu întreruperi semnificative ca durată (ore, zile, luni) în perioada de funcţionare având emisie constantă sau funcţionare cu emisie variabilă;
- *surse instantanee*: emisia are loc într-un interval de timp scurt (de regulă de ordinul minutelor) după care emisia încetează (în această categorie se înscriu accidentele industriale, exploziile, etc);

Modelarea matematică a dispersiei poluanţilor în atmosferă se face în funcţie de formă, mobilitatea, înălţimea şi regimul de funcţionare a surselor. Sursele intermitente cu funcţionare uniformă se consideră surse continue pentru intervalul de funcţionare.

1.1.6. Clasificarea surselor de poluare după tipul de activitate

Această clasificare este importantă pentru cunoaşterea poluanţilor caracteristici fiecărei activităţi. În lipsa măsurătorilor de emisii - situaţia cea mai des întâlnită - pentru determinarea debitelor masice de poluanţi evacuaţi în atmosferă se utilizează aşa-numiţii factori de emisie (sau emisii specifice) stabiliţi prin calcule de bilanţ tehnologic. În acest sens, principalele tipuri de activităţi producătoare de agenţi poluanţi şi poluanţi lor caracteristici sunt:

- *arderea combustibililor fosili* (cărbune, produse petroliere, gaze naturale), în surse fixe: CO_2, CO, SO_x, NO_x, pulberi, compuşi organici volatili (CVO);
- *traficul:* CO_2, CO, NO_X, pulberi, COV, Pb (în cazul folosirii benzinei aditivate cu tetraetil de plumb), SO_x (în cazul folosirii motorinei);
- *petrochimie*: COV, SO_x, CO_2, CO, NO_x;
- *chimia anorganică si organică*: gamă foarte largă de poluanţi, specifici fiecărui profil de producţie;
- *metalurgia primară feroasă* (pulberi cu conţinut de fier, SO_x, NO_x, COV) şi *neferoasă* (pulberi cu conţinut de metale grele: Pb, Cd, Zn, As, SO_x, NO_x);
- *industria materialelor de construcţii:* CO, CO_2, NO_x, SO_x, F (industria sticlei);

- *producerea si utilizarea substanţelor reducătoare ale stratului de ozon:* clorofluorocarburi, halogeni, tetraclorura de carbon, metil-cloroform, etc.
- *extracţia, transportul si distribuţia petrolului, produselor petroliere* şi ale *gazelor naturale :* hidrocarburi;
- *agricultura:* pulberi, NH_3, NO_x, CH_4, pesticide, mirosuri, etc.

1.2. Tipuri de poluanţi şi efectele acestora

Elementul gazos reprezentat de atmosfera terestră, constituie unul dintre factorii esenţiali ai existenţei vieţii pe pământ. Dintre componenţii aerului, oxigenul este indispensabil respiraţiei vegetale şi animale, fenomenul de oxidare reprezentând principala sursă de energie în procesele vitale. Bioxidul de carbon din aer intervine în asimilaţia clorofiliană, iar azotul atmosferic reprezintă una din verigile circuitului azotului în natură.

1.2.1. Oxigenul

Oxigenul poate influenţa sănătatea prin scăderea concentraţiei lui în aer şi prin scăderea presiunii atmosferice, efectul fiind determinat de scăderea presiunii parţiale la nivelul alveolei pulmonare, alterarea schimbului de gaze (O_2 şi CO_2) şi a procesului de oxigenare a sângelui. Fenomenele care apar sunt fenomene de hipoxie sau anoxie, gravitatea lor fiind dependentă de gradul de scădere a presiunii parţiale.

1.2.2. Ozonul

Ozonul (O_3) este o formă alotropică a oxigenului, cu molecula formată din trei atomi. Apar două forme de ozon: stratosferic – formează un ecran împotriva radiaţiilor u.v. şi face posibilă viaţa pe pământ, şi troposferic – gaz format din substanţe poluante emise de autovehicule (Figura 1.2). Ozonul este oxidant puternic, are miros caracteristic, este foarte toxic şi are culoare albăstruie.

Pe cale naturală se formează în atmosferă în urma descărcărilor electrice şi sub acţiunea razelor solare. Pe cale artificială tot în atmosferă rezultă în urma reacţiilor unor substanţe nocive provenite din surse de poluare terestre. Din punct de vedere chimic, au loc următoarele reacţii:

a) disocierea fotochimică a moleculei de oxigen (O_2):



$$O_2 \rightarrow 2O \qquad (\lambda < 240 \text{ nm})$$

b) reacţia oxigenului atomic cu cel molecular în prezenţa celui de-al treilea partener (M), reacţie în urma căreia se formează molecula de ozon (O_3)



$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M^*$$

Reacţiile:



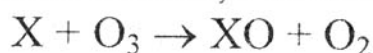
$$O_3 \rightarrow O_2 + O \qquad (\lambda < 320\ nm)$$



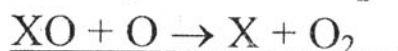
$$O_2 + O + M \rightarrow O_3 + M^* + Q$$

Filtrează radiaţia periculoasă (UV) şi căldura din stratosferă. Acest ciclu se repetă de nenumărate ori, dar se poate opri când O_3 şi O reacţionează, formându-se O_2 stabilindu-se astfel o concentraţie de ozon de echilibru.

S-a suspectat de mult că stabilitatea ozonului stratosferic poate scădea datorită unor reacţii chimice catalitice:



$$X + O_3 \rightarrow XO + O_2$$



$$\underline{XO + O \rightarrow X + O_2}$$



$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

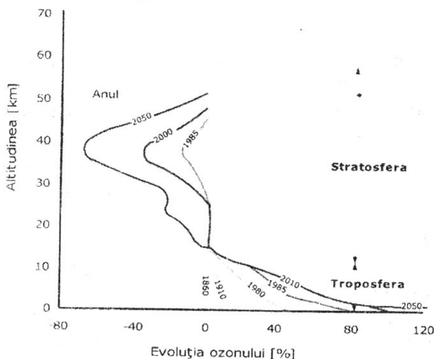


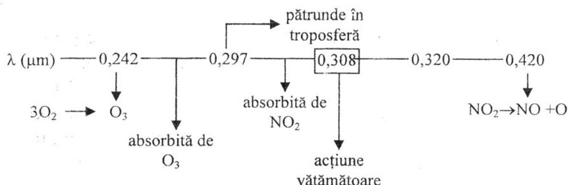
Figura 1.2. Evoluţia ozonului (după Florian Dan, 2002)

Ozonul este un oxidant puternic care poate reacţiona cu orice clasă de substanţe biologice. În general ozonul îşi exercită acţiunea prin două mecanisme:

- oxidarea grupurilor sulfhidric şi aminoacizi ai enzimelor, co-enzimelor, proteinelor şi peptidelor;
- oxidarea acizilor graşi, polinesaturaţi la acizi graşi peroxidici.

Ozonul este un constituent normal al atmosferei, de aceea îl întâlnim la toate altitudinile şi latitudinile, în concentraţii diferite. Cea mai

mare concentraţie, aşa cum este şi normal, există în zona de formare, ozonosfera, situată la 30 km altitudine, în regiunile ecuatoriale şi 18 km la nivelul polilor. Stratul de ozon opreşte cea mai mare parte a radiaţiilor ultraviolete de mică lungime de undă, deosebit de distructive asupra fiinţelor vii. Joacă un rol decisiv în evoluţia biosferei, întrucât funcţia sa protectoare a permis, de fapt, popularea Terrei cu fiinţe vii. O acţiune absorbantă asupra radiaţiilor U.V. o are şi NO_2. Schematizat, influenţa O_3 şi NO_2 asupra radiaţiei U.V. de diferite lungimi de undă λ, poate fi reprezentată astfel (după Popa Roxana-Gabriela, 2004):



Formarea şi distrugerea ozonului depind de emisiile şi concentraţia elementelor de poluare, care mai sunt numite şi „precursori" şi care contribuie la acesta - în principal compuşi organici volatili, oxizi de azot şi monoxizi de carbon - precum şi de cantitatea şi intensitatea luminii solare (Figura 1.3).

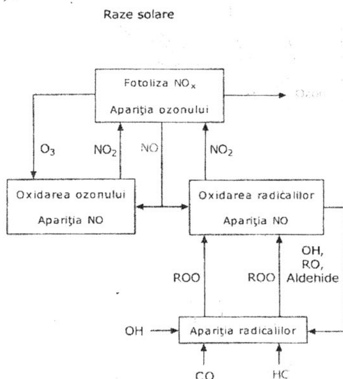


Figura 1.3. Procesul fotochimic de formare a ozonului (după Florian Dan, 2002)

Expunerea ecosistemelor şi a culturilor agricole la ozon are drept efect afectarea vizibilă a frunzelor şi diminuarea recoltei şi a cantităţii de seminţe produse. Efectele nefaste asupra vegetaţiei se pot observa la concentraţii relativ reduse de ozon. Ozonul, principalul component al smogului din timpul verii, poate cauza probleme grave de sănătate, poate afecta ecosistemele, culturile şi produsele agricole. Smogul se formează atunci când anumiţi poluanţi din aer emişi de unităţile industriale şi mijloacele de transport intră în reacţie cu razele solare. Nivelul de ozon tinde să fie mai ridicat atunci când vremea este caldă şi însorită şi este în general mai mare în sudul Europei faţă de Nord.

Substanţele de bază ale formării ozonului troposferic provenite în cea mai mare parte de la autovehicule sunt: oxizii de azot (NO) în principal dioxidul de azot (NO_2) şi compuşii organici volatili (COV). Într-o măsură mult mai mică, la formarea ozonului contribuie şi oxidul de carbon (CO) şi oxidul de azot (NO) (Figura 1.4). Formarea ozonului este ajutată de razele solare care favorizează desfăşurarea reacţiilor chimice.

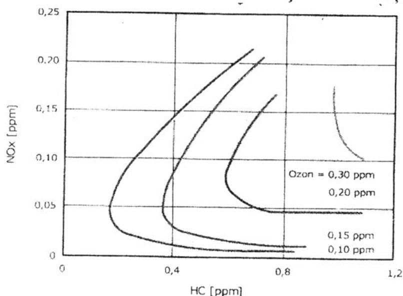


Figura 1.4. Relaţia dintre oxizii de azot, hidrocarburi şi cantitatea de ozon (după Florian Dan, 2002)

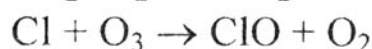
Aerul atmosferic este unul din factorii de mediu greu de controlat, deoarece poluanţii odată ajunşi în atmosferă se disipează rapid şi nu mai pot fi practic captaţi pentru a fi epuraţi-trataţi. De aceea, este foarte important ca poluanţii să fie captaţi şi trataţi la sol, bineînţeles, în afară de cazul când există posibilitatea înlocuirii lor cu alţii mai puţin sau deloc nocivi.

Cea mai mare îngrijorare o reprezintă, însă, *freonii sau clorofluorocarbonii.* Aceşti compuşi au fost sintetizaţi în 1930 şi folosiţi ca agenţi de răcire, propulsori de aerosoli, la producerea spumei plastice etc. Freonii nu sunt toxici, nu sunt inflamabili, sunt gaze chimice inerte,

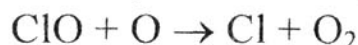
fără probleme pentru troposferă. Moleculele de freoni trec prin difuziune în stratosferă unde sunt supuse fotolizei cu formare de atomi de clor, care catalizează procesul de distrugere a moleculelor de ozon:



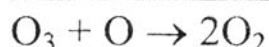
$$CF_2CL_2 \rightarrow C\,F_2Cl + Cl$$



$$Cl + O_3 \rightarrow ClO + O_2$$



$$\underline{ClO + O \rightarrow Cl + O_2}$$



$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

Chimia stratosferei este foarte complicată și se presupune că peste 80 de specii sunt implicate în reacții cu ozon, cum ar fi: NO, NO_2, Cl, ClO.

De exemplu, Cl și ClO reacționează cu vaporii de apă formând HCl. Distrugerea O_3 este urmată de căderea pe sol a unor ploi acide, ce produc vegetației cloroze și numeroase distrugeri, printre care coroziunea bunurilor materiale.

Pentru evitarea distrugerii stratului de ozon s-a limitat utilizarea C.F.C.-rilor la 2,6% la nivelul utilizat în anul 1989, ceea ce s-a și realizat începând cu anul 1995.

C.F.C.-urile (freonii) sunt derivați halogenați ai hidrocarburilor halogenate. Cei mai utilizați sunt: $CFCl_3$(R11) și CCl_2F_2(R12). Sunt folosiți ca propulsanți pentru producerea aerosolilor, în preparatele cosmetice sau farmaceutice și ca agenți frigorifici.

Freonii cei mai clorurați au potențial de distrugere ai ozonului (ODP) și potențialul de încălzire al atmosferei (GWP). Se impune accelerarea cercetărilor în vederea fabricării de freoni ecologici (de exemplu R134a-$C_2H_4F_4$); un interes deosebit îl prezintă chiar reutilizarea amoniacului.

Contrar acțiunii freonilor, anumiți poluanți gazoși a căror concentrație crește continuu în atmosferă, protejează ozonul fie prin scăderea temperaturii din stratosferă, fie prin reacția cu clorul activ (cazul CH_4). Unele plante sunt foarte sensibile la acțiunea agenților oxidanți, în general, putând fi folosite ca indicatori biologici ca, de exemplu, tutunul pentru ozon.

1.2.3. Derivați ai carbonului

Dintre gaze, compușii carbonului ocupă primul loc din punct de vedere cantitativ.

Poluanții cei mai frecvenți sunt: monoxidul de carbon (CO), dioxidul de carbon (CO_2), hidrocarburile (RH) și alți compuși organici.

1.2.3.1. Monoxidul de carbon

Este cel mai răspândit poluant al aerului, emisiile sale depăşind suma emisiilor tuturor celorlalţi poluanţi. Este un gaz incolor, cu densitate mai mică decât a aerului. Este puţin solubil în apă, 3,54% la 0^0C şi 2,14% în volume la 25^0C. Din punct de vedere chimic la temperatura obişnuită este un gaz foarte puţin reactiv. În condiţiile atmosferice normale, monoxidul de carbon nu reacţionează nici cu oxigenul, apa, ozonul, sau cu dioxidul de azot.

Monoxidul de carbon poate lua naştere în atmosferă în timpul descărcărilor electrice şi a fost identificat în gazele emanate de vulcani, dar sursele naturale nu contribuie la poluarea atmosferei. De asemenea poate proveni din oxidarea metanului natural, oxidarea hidrocarburilor $C_5...C_{10}$. Nivelurile de fond la care se adaugă probabil şi monoxidul de carbon rezultat din surse tehnologice sunt foarte mici. Se poate forma, ocazional, şi la anumite locuri de muncă:

- sudura metalelor prin procedeul oxiacetilenic, explozia amestecului de gaze, din minele insuficient ventilate, amestec numit „gaz grizu";
- descompunerea la cald a multor substanţe organice, ca atare, sau în prezenţă de H_2SO_4, sau încălzite într-un spaţiu limitat;
- arderea incompletă a oricărei variaţii de combustibil, în sobe cu funcţionare defectuoasă;
- în timpul incendiilor.

Principala sursă de poluare o constituie transporturile şi, în special, autovehiculele (tabelul 1.3).

Tabel 1.3

Emisia de monoxid de carbon estimată după categoria sursei (1988)
(după Air Quality Criteria for Carbon Monoxide)

Sursa	Emisii de Co, în t/an	%
Transporturi		
Vehicule cu benzină Vehicule Diesel Avioane Altele	59,0 0,2 2,4 2,2	
Total	63,8	62,8
Combustibili în focare staţionare		

Cărbune	0,8	
Petrol	0,1	
Gaz metan	-	
Lemn	1,0	
Total	1,9	1,9
Procese industriale	11,2	11,0
Incinerarea reziduurilor solide	7,8	7,7
Diverse		
Origine umană	9,7	
Incendii de păduri	7,2	
Total	16,9	16,6
TOTAL	**101,6**	**100**

De asemenea, monoxidul de carbon este şi de origine antropogenică, reprezentând 7% din total (tabel 1.4). În aceste zone predomină formarea CO din reacţia metanului rezultat din descompunerea substanţei organice moarte cu radicalii hidroxil, arderea incompletă a lemnului, cărbunilor, uleiurilor, gazelor, mai ales în termocentrale, metalurgie, procese industriale.

Ca expunere la CO trebuie menţionat şi fumatul, fumul de ţigară putând conţine până 4% CO, realizând în aerul din plămâni în momentul inhalării fumului concentraţii între 200-800 ppm CO.

Tabel 1.4

Surse de CO din aer
(după J. Moore – Environment Chemistry – 1976)

Sursa	Cantitatea 10^6 t/an	%
Oxidarea CH_4	2800	80
Oceane	360	10
Activitatea umană	245	7
Clorofila	90	3
Total	3495	100

1.2.3.2. Bioxidul de carbon

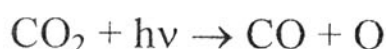
Se întâlneşte în atmosferă în proporţie de 0,03%. Este un gaz incolor, inodor, insipid, cu densitate mai mare decât aerul (ρCO_2=1,96 kg/Nm^3), de aceea se produc asfixii pe fundul puţurilor şi grotelor din zonele calcaroase. Efectul de seră rezultă din echilibrul adsorbţie-emisie, între Pământ şi CO_2 plus vaporii de apă, a radiaţiei I.R. (calorice), ce are ca rezultat încălzirea troposferei, faţă de echilibrul ipotetic, radiativ,

direct, Pământ - Soare. Experimental s-a constatat că scoarţa terestră emite de trei ori mai mult decât influxul direct de radiaţie solară. Surplusul se datorează reemisiei radiaţiei, reflectate de CO_2 şi vaporii de apă. Climatologii consideră că o asemenea schimbare prin intensificarea efectului de seră va conduce la creşterea medie a temperaturii suprafeţei Terrei cu 2-3^{0}C. Aceasta va fi mai ridicată la latitudini mari ceea ce va altera regimul de precipitaţii.

Totuşi, influenţa vaporilor de apă asupra accentuării efectului de seră este puţin însemnată, deoarece echilibrul natural, vapori de apă $\leftrightarrow$ apă condensată este reglat de temperatură.

CO_2 absoarbe puternic radiaţia de lungime de undă de 15 μm, iar concentraţia sa în atmosferă creşte continuu.

Bioxidul de carbon poate proveni din oxidarea CO natural, arderea pădurilor şi respiraţia plantelor. Efectul poluant al creşterii concentraţiei CO_2 peste cea naturală este manifestat în efectul de seră. Se estimează că nivelul global de CO_2 se va dubla până în anul 2025, iar temperatura planetei noastre va creşte cu 1,5-4,5^{0}C. Concentraţia CO_2 creşte cu 1 ppm anual, iar a CH_4 cu 0,07 ppm. Radiaţia IR absorbită de molecula CO_2 nu are o energie suficient de puternică pentru a iniţia reacţii puternice. Astfel că în straturile superioare ale atmosferei, radiaţia U.V poate produce disocierea:



$$CO_2 + h\nu \rightarrow CO + O$$

Sursele antropogene ale bioxidului de carbon sunt: arderea completă a lemnului, cărbuni, gaz, ulei, descompunerea carbonatului de calciu. Nu produce tulburări manifestate decât în situaţiile în care este împiedicată trecerea gazului din sângele venos în alveola pulmonară şi eliminarea lui prin aerul expirat. De fapt fenomenele toxice apar în momentul în care presiunea parţială a CO_2 din aer creşte atât de mult încât împiedică eliminarea acestui catabolic. Iniţial apare o creştere a CO_2 din sânge (hipercapnie) mai puţin datorită pătrunderii lui din aerul exterior, cât datorită autointoxicării organismului. Pe măsură ce creşte concentraţia în aerul atmosferic intervine şi solubilizarea lui în plasma sanguină datorită presiunii parţiale crescute, la autointoxicare se asociază intoxicaţia exogenă.

Primele tulburări apar în jurul concentraţiei de 3%, manifestate prin accelerarea respiraţiei, apare apoi cianoza urmată de tulburări respiratorii şi circulatorii, însoţite de fenomene legate de echilibrul acido-bazic.

1.2.3.3. Hidrocarburile

Hidrocarburile pot proveni din descompunerile biologice aerobe. În atmosferă hidrocarburile pătrund ca substanţe volatile prin evaporarea produselor petroliere sau ca rezultat al arderilor industriale. Contribuie nemijlocit la apariţia smogului.

Provin de asemenea din instalaţiile de extracţie şi prelucrare şi rafinare a petrolului şi a transportului auto, din degajările mlaştinilor şi orezării.

În urma combustiei tuturor combustibililor se obţin, alături de gaze de ardere, şi hidrocarburi nesaturate (ce se polimerizează), ca şi hidrocarburi policiclice aromatice (H.P.A.), verificate ca fiind cancerigene; acestea se concentrează pe gudroane şi funingine.

Hidrocarburile aromatice polilciclice sunt chimicale formate din două sau mai multe cicluri benzenice, condensate, a căror proprietăţi fizice şi chimice diferă în funcţie de numărul ciclurilor condensate. În mediu sunt prezenţi atât în stare gazoasă, cât şi sub formă de particule. Există diferite clasificări ale H.P.A., dar USEPA consideră 16 compuşi ca fiind poluanţi prioritari şi al căror control îl mediu se impune cu necesitate. Dintre aceştia amintim: nafatlina, acenaftena, acenaftilena, antracen, fluoren, fenantren, florantren, piren, benzo[a]antracen, crinzen, benzo[b]fluorantren, benzo[k]fluorantren, benzo[a]piren, dibenzo[ah]antracen, indenol[1,2,3-cd]piren, benzo[ghi]perilen.

Proprietăţile semivolatile ale HAP permit transportul lor pe distanţe lungi şi în toate mediile. EPAQS a recomandat în anul 1999 ca pentru calitatea aerului, legat de acesti contaminanţi, să se ia ca indicator benzo[a]piren (BaP) şi totalul celor 16 HAP menţionate mai sus.

UN/ECE a şi publicat inventarul emisiilor de HAP pe teritoriul UK si sursele principale ale acestora. De exemplu: combustia în industria urbană, în anul 1999, a reprezentat 38% din emisiile (tone) celor 16 HAP-uri periculoase, comparativ cu emisiile benzo[a]pirenilor (UK) tone care au reprezentat 26% în industria urbană.

Sursele importante pentru producţia mondială de HAP le constituie termocentralele, $260x10^3$ t/an (51%), producătorii industriali $105x10^3$ t/an (20%), foc deschis $135x10^3$ t/an (28%), vehicule de transport $4,5x10^3$ t/an (0,9%).

Hidrocarburile nu au efect toxic imediat dar este posibil să contribuie la efectele cumulative pe termen lung (persistă în atmosferă aproximativ 15 ani). Din păcate omul de multe ori subestimează toxicitatea produselor petroliere. În acelaşi timp, savanţii, printre care Blumer, deosebesc două categorii de efecte toxice: efecte imediate şi

efecte tardive. Efectul imediat se datorează hidrocarburilor. Cele saturate sunt solubile în apă, în concentraţii mici produc anestezie, iar în doze mai mari moartea animalelor, în special a formelor tinere. Hidrocarburile aromatice (benzenul, toluenul, naftalenul) sunt şi mai toxice având un efect cancerigen pronunţat.

Benzenul şi omologii săi (toluen, xilen, trimetil benzen) produc intoxicaţii numite benzenism. Intoxicaţiile se pot constata la locurile de muncă, unde sunt întrebuinţaţi ca dizolvanţi ai cauciucului, în industria adezivilor, vopselelor, anvelopelor, a obiectelor de încălţăminte şi încălţăminte impermeabilă, ca degresanţi, în sinteza coloranţilor.

Hidrocarburile policiclice aromatice sunt cele mai toxice hidrocarburi. Cel mai toxic dintre ele este 3,4-benzpirenul şi, alături de el, dimetilbenzantracen, dibenzantracen, benzofenantren, benzopiren.

În atmosfera urbană, concentraţia de H.P.A. este de 0,006 ppm.

Hidrocarburile aromatice polinucleare sunt frecvent absorbite pe praful atmosferic.

La poluarea atmosferică pe plan local contribuie diferiţi compuşi organici care se leagă accidental din multe industrii, cum ar fi: clorul şi fluorul.

Astfel o scăpare accidentală de clor (90 t Cl_2 în aproximativ 4 minute) produce la nivelul solului o concentraţie de aproximativ 100 ori mai mare (2 $mg/m^3/km^2$) decât CMA pentru Cl.

Mult mai nociv este fluorul prezent în atmosferă în apropierea fabricilor de aluminiu şi îngrăşăminte (sensibilitatea la fluor este de 100 - 1000 mai mare faţă de clor). Mult mai sensibile sunt plantele şi insectele (albine) decât animalele; ajungând în sol F_2 distruge microorganismele degradând stratul fertil şi diminuând astfel recoltele agricole.

1.2.3.4. Fenolul are formula moleculară C_6H_5OH şi este o substanţă solidă, cu miros caracteristic, puţin solubil în apă, dar solubil în alcool şi eter. Poluează aerul atmosferic datorită utilizării în cantităţi mari în industrie, la obţinerea fenoplastelor (prin condensare cu aldehida formică), a policaprolactamei, a coloranţilor şi a unor medicamente (acid acetil salicilic).

1.2.3.5. Aldehidele sunt compuşi toxici şi iritanţi, eliminaţi în atmosferă de rafinăriile de petrol, de incinerările de deşeuri; cea mai importantă sursă o constituie combustia în motoarele autovehiculelor. Nu este de ignorat existenţa sa în fumul de ţigară. Aerul oraşelor industriale şi

cu trafic intens de autovehicule conţine 1 mg/m^3, echivalent în formaldehidă.

1.2.3.6. Metanul

Provine pe cale naturală din fermentaţia internă la animalele sălbatice, emisii din mlaştini, oceane şi regiuni umede. Sursele antropogene sunt: fermentaţia la animalele domestice, orezării, eliminarea metanului din mine, gazele din procesele de ardere.

1.2.4. Derivaţi ai azotului

1.2.4.1. Oxizii de azot

Azotul formează cu oxigenul o serie de oxizi prin combinarea cu oxigenul:

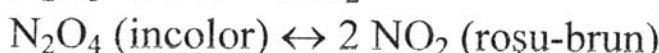
- hemioxidul de azot N_2O;
- monoxidul de azot NO;
- dioxidul de azot NO_2;
- sescvioxidul de azot (anhididrele azotoase) N_2O_3;
- hemipentoxidul de azot (anhidride azotice) N_2O_5.

Dintre acestea prezintă interes NO şi NO_2 şi hemioxidul de azot.

Dintre oxizii azotului, la temperatură normală şi presiuni parţiale mici, N_2O_3, N_2O_4 şi N_2O_5 se descompun conform reacţiilor:



$N_2O_3 \rightarrow NO + NO_2$



N_2O_4 (incolor) $\leftrightarrow 2\ NO_2$ (roşu-brun)



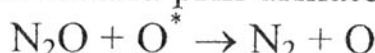
$N_2O_5 \rightarrow N_2O_3 + O_2$

În atmosferă, se află doar protoxidul de azot (N_2O), oxidul de azot (NO) şi dioxidul de azot (N_2O), care în prezenţa apei se transformă în HNO_2 şi HNO_3. Protoxidul de azot este eliberat de diferite soluri, care conţin anumite bacterii:



$2NO_3^- + 4H_2 + 2H^+ \rightarrow N_2O + 5H_2O$

Apa oceanelor eliberează în atmosferă o cantitate dublă de N_2O, faţă de cantitatea eliberată de sol. Eliminarea protoxidului de azot din aer se poate realiza prin următoarele căi:

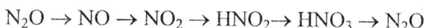


$N_2O + O^* \rightarrow N_2 + O$



$N_2O + O^* \rightarrow 2NO$

N_2O poate participa la un ciclu atmosferic + apa + sol, rezumat astfel:



$N_2O \rightarrow NO \rightarrow NO_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow HNO_3 \rightarrow N_2O$

1. Monoxidul de azot

Este un gaz incolor, puţin solubil în apă. Se formează direct din azot şi oxigenul din aer în timpul proceselor de combustie în care temperatura depăşeşte 1093^{0}C, în timpul descărcărilor electrice, erupţiilor vulcanice, incendiilor din păduri, furtuni etc. Rezultă de asemenea dintr-un număr mare de procese biologice – reducerea de către anumite bacterii în mediu anaerob, a compuşilor cu azot. Se estimează că sursele naturale emit de 10 ori mai mult NO decât totalitatea surselor tehnologice, dar sursele naturale fiind repartizate oarecum neuniform pe glob, poluarea de fond este foarte scăzută în comparaţie cu poluarea din zonele industriale sau urbane cu circulaţie auto intensă.

Oxidarea depinde de concentraţia de monoxid. La o concentraţie de 1000 ppm oxidarea se petrece la câteva minute. La concentraţii mici, oxidarea este lentă. La concentraţii de 1 ppm, 50% din cantitatea de NO se oxidează în 100 de ore, iar la concentraţia de 0,1 ppm, 50% din cantitate este oxidată în 1000 de ore.

Standardul 12574-87 al aerului în zone poluate - condiţii de calitate - prevede concentraţii maxime admise medii de 0,3 mg/m3 pentru 0,5 h, de 0,1 mg/m^3 pentru 24 h şi de 0,01 mg/m3 pentru un an.

Sursa antropică de NO o constituie gazele de eşapament şi gazele rezultate din combustia păcurii şi a cărbunelui. Comparând cantităţile de oxizi – poluanţi ai azotului (NO şi NO_2) produşi anual de sursele naturale şi industriale, existenţi în atmosferă (Tabelul 1.5) se constată că ei nu se acumulează în atmosferă contrar CO_2-ului.

Tabel 1.5

Emisia totală şi concentraţiile naturale de compuşi volatili ai azotului

Poluant	**Surse antropogene ($x10^6$ t/an) (echivalent în azot)**	**Surse naturale ($x10^6$ t/an) (echivalent în azot)**	**Concentraţia în atmosferele nepoluate (V.p.b.)**	**Masa totală existentă în atmosferă ($x10^6$t)**
$NO+NO_2$	Surse industriale, combustie 46	Microorganisme anaerobe 2-30	Aer continental 0,1/Aer oceanic 0.01	12
NH_3	Combustie 70	Microorganisme anaerobe 49-71	3	30
N_2O	1,8	2-5	3	1500

De asemenea, sursele industriale sunt, ca de obicei, mai „producătoare” decât cele naturale. Aceasta se poate explica prin faptul că

aceşti poluanţi primari suferă o serie de transformări în atmosferă, care le facilitează drumul spre sol.

2. Bioxidul de azot

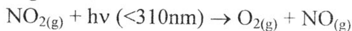
Este un gaz de culoare roşie-brună, cu miros caracteristic. Din punct de vedere chimic se comportă ca anhidrida mixtă a acizilor azotic şi azotos.

NO_2 rămâne principalul poluant existent în atmosferă, este dizolvat în apa de ploaie şi transportat în sol. Se vorbeşte de multă vreme, despre puterea fertilizantă a zăpezii, ce poate fi explicată astfel: fulgii de zăpadă, în căderea lor antrenează azotaţii (nitraţii) din atmosferă, care sunt restituiţi pământului, când se topeşte zăpada, în timpul primăverii; ea aduce plantelor elementele nutritive într-o perioadă a anului când sunt necesare.

Principalele surse de poluare a aerului cu oxizi de azot sunt motoarele autovehiculelor, atât cele cu explozie, cât şi cele cu compresie şi centralele termice. Cantităţi importante de NO_x, dar limitate în spaţiu, emit fabricile de acid azotic şi îngrăşăminte azotoase. De asemenea, se elimină în atmosferă oxizi de azot în timpul operaţiilor de diazotare în industria organică, la decaparea pieselor din cupru sau din aliaje de cupru, precum şi în timpul operaţiilor de sudură sau tăierea metalelor.

Eliminaţi în atmosferă aceşti doi oxizi participă la o serie de reacţii care modifică continuu raportul lor. Radiaţiile ultraviolete descompun rapid dioxidul de azot la monoxid şi oxigen atomic.

Analiza acestor gaze este dificilă din cauza inconversiilor în mediu şi a transformărilor chiar în timpul cromatografierii şi de aceea se descriu colectiv ca NOx. Efectele lui NO şi NO_2 asupra mediului sunt multiple: distrugerea stratului de ozon, participarea la efectul de seră, producerea de ploi acide, poluarea generală a mediului, participarea împreună cu ozonul la formarea smogului fotochimic:



$$NO_{2(g)} + h\nu\ (<310nm) \rightarrow O_{2(g)} + NO_{(g)}$$

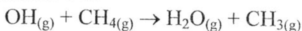


$$O_{(g)} + O_{2(g)} + M \rightarrow O_{3(g)} + M$$

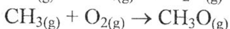


$$O_{3(g)} + NO_{(g)} \rightarrow O_{2(g)} + NO_{2(g)}$$

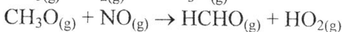
Aceste reacţii se consumă şi recreează NO_2 în atmosfera nepoluată, se complică în cea poluată cu reacţii de oxidare a hidrocarburilor, reacţii mediate de radicalii OH



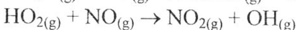
$$OH_{(g)} + CH_{4(g)} \rightarrow H_2O_{(g)} + CH_{3(g)}$$



$$CH_{3(g)} + O_{2(g)} \rightarrow CH_3O_{(g)}$$

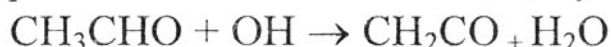


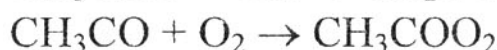
$$CH_3O_{(g)} + NO_{(g)} \rightarrow HCHO_{(g)} + HO_{2(g)}$$



$$HO_{2(g)} + NO_{(g)} \rightarrow NO_{2(g)} + OH_{(g)}$$

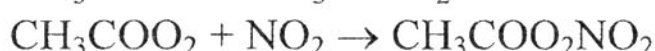
Dacă apare acetaldehida atunci au loc şi reacţiile:


$$CH_3CHO + OH \rightarrow CH_2CO + H_2O$$

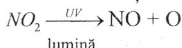

$$CH_3CO + O_2 \rightarrow CH_3COO_2$$


$$CH_3COO_2 + NO \rightarrow NO_2 + CH_3COO$$


$$CH_3COO \rightarrow CH_3 + CO_2$$


$$CH_3COO_2 + NO_2 \rightarrow CH_3COO_2NO_2$$

În anumite condiţii meteorologice, oxizii de azot au un rol important în apariţia unui fenomen de poluare cunoscut sub numele de smog oxidant sau ceaţă fotochimică.


$$NO_2 \xrightarrow[\text{lumină}]{UV} NO + O$$

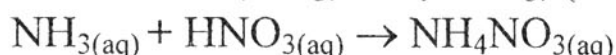
Smogul oxidant apare vara, în zilele însorite şi la orele la care circulaţia autovehiculelor este intensă şi se manifestă ca o ceaţă care provoacă o reducere accentuată a vizibilităţii, iritaţii oculare şi tulburări respiratorii.

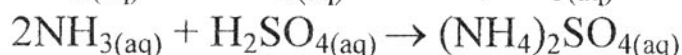
Standardul 12574-87 al aerului în zone poluate - condiţii de calitate - prevede concentraţii maxime admise medii de 0,3 mg/m^3 pentru 0,5 h de 0,1 mg/m3 pentru 24 h şi de 0,01 mg/m^3 pentru un an.

3. Peroxidul provine din emisii ale bacteriilor denitrificatoare în sol, oceane şi din arderi de combustibili.

4. Peroxiacetil-nitratul rezultă din descompunerea izoprenului şi a hidrocarburilor.

1.2.4.2. Amoniacul (NH_3). Este singurul gaz al azotului, fără oxigen. Este toxic şi periculos prin formarea în atmosferă a poluanţilor secundari, corozivi ca NH_4NO_3, NH_4HNO_3, $(NH_4)_2SO_4$.


$$NH_{3(aq)} + HNO_{3(aq)} \rightarrow NH_4NO_{3(aq)}$$


$$2NH_{3(aq)} + H_2SO_{4(aq)} \rightarrow (NH_4)_2SO_{4(aq)}$$

Sursele naturale de amoniac cuprind descompunerea aminoacizilor în deşeuri organice, cât şi alte descompuneri aerobe în sol. Sursele antropogene au în vedere arderea cărbunilor şi a combustibililor lichizi, cât şi tratarea deşeurilor.

1.2.5. Compuşi ai sulfului

1.2.5.1. Oxizii de sulf

Datorită prezenţei sulfului în cei mai importanţi combustibili, cărbuni şi petrol, oxizii acestuia au fost printre primii poluanţi cu care a fost confruntată omenirea în epoca modernă.

Produşii cu sulf care vizează poluarea sunt: sulful ca particule solide, dioxidul şi trioxidul de sulf, SO_2, SO_3, respectiv acidul sulfuros H_3SO_3 şi acidul sulfuric H_2SO_4.

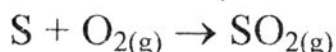
Oxizii de sulf (dioxidul şi trioxidul de sulf) rezultă în proporţie de 2/3 din surse naturale şi 1/3 din activităţi umane. Sursele artificiale sunt reprezentate în principal de arderea combustibililor fosili în surse staţionare şi mobile. Sursele artificiale sunt reprezentate de sursele staţionare inclusiv sobe pentru uz casnic care au o pondere de 96% din totalul emisiilor de dioxid de sulf şi de sursele mobile care au o pondere de numai 4%.

1. Bioxidul de sulf

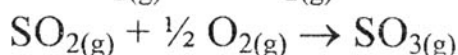
Bioxidul de sulf se datorează activităţii vulcanice, arderii combustibililor cu sulf, industriile neferoase şi alimentare. Cărbunii în mod normal conţin 0,5-4% S.

Este un gaz incolor cu miros înăbuşitor şi pătrunzător. Acesta este uşor de transportat la distanţe mari datorită faptului că se fixează uşor pe particulele de praf. Prin combinare se transformă în acid sulfuric, stând la baza ploilor acide. Emisiile de dioxid de sulf sunt estimate la 330 mil. t/an.

SO_2 apare în gazele de emisie de la termocentrale, în urma combustiei, conform reacţiilor:



$$S + O_{2(g)} \rightarrow SO_{2(g)}$$



$$SO_{2(g)} + \frac{1}{2} O_{2(g)} \rightarrow SO_{3(g)}$$

Ultima reacţie este catalizată de platină sau de vanadiu, iar în atmosferă şi de radiaţia solară sau ozon. În aerul poluat, formează acidul sulfuric (H_2SO_4), ploaia acidă poate fi redată şi prin reacţiile:

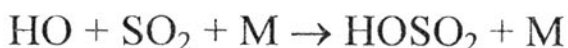


$$HO + SO_2 (+ O_2, H_2O) \rightarrow H_2SO_4 + HOO$$



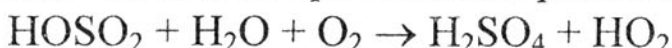
$$H_2O + SO_2 + NO \rightarrow H_2SO_4 + N_2O$$

sau



$$HO + SO_2 + M \rightarrow HOSO_2 + M$$

Şi radicalul bisulfit cu apa formează ploaia acidă:



$$HOSO_2 + H_2O + O_2 \rightarrow H_2SO_4 + HO_2$$

Oxizii sulfului sunt toxici pentru om, determinând efecte directe asupra faunei şi florei (produce acidifierea solului: la 300 m distanţă, pH=4,4; la 6km distanţă pH=4,12); degradarea construcţiilor (calcarul, $CaCO_3$ trece în gips, $CaSO_4$, care este mai uşor solubil şi permite infiltrarea apei). Efectele directe depind de concentraţia şi de timpul de expunere:

- la o concentraţie de 4-60 mg/m^3 afectează flora şi dă senzaţii olfactive;
- la 1400-1600 mg/m^3 timp de ½ h distruge flora şi duce la deces.

Efectele fitotoxice ale SO_2 sunt puternic influenţate de abilitatea ţesutului plantei de a converti SO_2 în forme relativ netoxice. Sulfitul şi acidul sulfuros sunt principalii compuşi formaţi prin dizolvarea SO_2 în soluţie apoasă. Efectele fitotoxice sunt micşorate prin convertirea lor prin mecanisme enzimatice şi neenzimatice în sulfat care este mai puţin toxic decât sulfitul.

În funcţie de cantitatea de SO_2 pe unitatea de timp la care este expusă planta apar efecte biochimice şi fiziologice ca: degradarea clorofilei, reducerea fotosintezei, creşterea ratei respiratorii, schimbări în metabolismul proteinelor, în bilanţul lipidelor şi al apei şi în activitatea enzimatică.

Aceste efecte se traduc prin necroze, reducerea creşterii plantelor, creşterea sensibilităţii la agenţii patogeni şi la condiţiile climatice excesive.

Uniunea Internaţională a Organizaţiilor pentru Cercetarea Pădurilor recomandă următoarele concentraţii ca valori-ghid pentru protecţia plantelor:

- medie anuală 50 $\mu g/m^3$ pentru a se menţine întreaga producţie;
- 25 $\mu g/m^3$ pentru a menţine întreaga producţie şi a proteja mediul;
- medie pe 30 min 150 $\mu g/m^3$ şi, respectiv 75 $\mu g/m^3$.

Reducerea emisiilor de bioxid de sulf se poate realiza prin montare de scrubere (scrub=gaz (în engl.) instalaţie de epurare a gazelor) la locul de colectare a emisiilor, transformându-le în acid sulfuric. Un scruber constă dintr-un recipient, unde emisia (gazul) sub formă de bule fine vine în contact cu lapte de var sau altă substanţă chimică şi se transformă în sulfat solid.

Gazul epurat este îndepărtat în atmosferă iar partea solidă şi lichidă (nămolul de proces) este eliminată şi ea după recuperarea sulfatului.

STAS-ul 12574-87 "aer din zone protejate - condiţii de calitate" prevede pentru dioxidul de sulf valori medii CMA de 0,75 mg/m^3 pentru 0,5 h, 0,25 mg/m^3 pentru 24 h şi de 0,01 mg/m^3 pe an.

2. Trioxidul de sulf

Lichid cu o temperatură de fierbere scăzută, transformându-se în vapori chiar la temperatura camerei; este mult mai toxic decât bioxidul de sulf producând aceleaşi efecte ca acesta dar la concentraţii mult mai reduse. În plus, trioxidul de sulf este foarte coroziv.

Poate proveni din surse biologice anaerobe şi din surse antropogene, cum ar fi arderea combustibililor ce conţin sulf, prelucrarea cadavrelor de animale, a îngrăşămintelor organice animaliere, mori de hârtie, industria ceramică, rafinării de petrol.

3. Sulfura de carbon rezultă pe cale naturală din fermentaţiile anaerobe, iar pe cale antropogenă de la fabricarea mătăsii, vâscozei, celofibrei, din cărămidării şi fabrici de făină de peşte.

4. Oxosulfura (COS) rezultă pe cale naturală din oxidarea CS_2, în urma emanaţiilor vulcanice, din izvoarele termale şi din îngrăşămintele obţinute termic. Sursele antropogene sunt reprezentate de oxidarea hidrocarburilor cu sulf, fabricarea ceramicei, apei reziduale din industria hârtiei, gaze de cocserie, de ardezie, gaze naturale.

5. Dimetilsulfura (CH_3SCH_3) rezultă în urma prelucrării cadavrelor animaliere, a îngrăşămintelor organice animaliere, mori de hârtie.

6. Dimetildisulfura (CH_3SSCH_3) provine din prelucrarea cadavrelor şi în urma fabricării făinii de peşte. Aceeaşi provenienţă o au şi compuşii organici cu sulf, mercaptanii, dialchilsulfurile, derivaţii de tiofen.

1.2.6. Combinaţia oxizilor (NO_x şi SO_x) cu alţi poluanţi

Studiile au pus în evidenţă efectul sinergic al oxidului de azot şi al bioxidului de sulf precum şi al acestor doua gaze cu ozonul.

Efectele asupra apei şi solului

Aportul poluării atmosferei la modificarea parametrilor fizico-chimici ai apei are loc prin depunere uscată şi umedă şi se resimte în special în apele de suprafaţă stătătoare (lacuri, acumulări pentru alimentarea cu apă potabilă a localităţilor).

La suprafaţa de contact aer-apă are loc transformarea gazelor acide (SO_2 şi NO_2) în acizi tari care conduc la creşterea acidităţii (scăderea pH-ului) apei şi la încărcarea acesteia cu sulfaţi şi nitraţi. Scăderea pH-ului conduce la accelerarea disocierii compuşilor metalelor grele, la eliberarea şi la creşterea mobilităţii ionilor acestora.

Pulberile contribuie la creşterea opacităţii apei şi dacă ele conţin compuşi toxici, la încărcarea apei cu aceşti compuşi.

Acţiunea toxică a tuturor acestora, are loc asupra faunei şi florei acvatice, asupra florei spontane şi de cultură (prin irigaţii) şi a omului prin ingerarea apei şi hranei contaminate.

Prin depuneri umede (precipitaţii) poluanţii prezenţi în straturi groase şi întinse de aer sunt depuşi la suprafaţa apei, aducându-şi

contribuţia la modificarea pH-ului, a conductivităţii şi la încărcarea cu sulfaţi, nitraţi, cloruri, metale, etc.

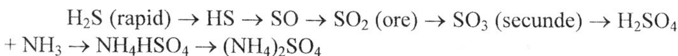
Cu hemoglobina formează verdohemocromogenul şi sulfmethemoglobina.

1.2.7. Hidrogenul sulfurat

Rezultă din fermentaţiile naturale în mediul continental ($16x10^6$ t/an), sub acţiunea sulfobacteriilor şi în mediul oceanic ($25x10^6$ t/an) în zona eufotică, sub formă de sulfură de metil şi de dimetil. Cantitatea totală de H_2S obţinută prin activităţi umane este evaluată la $3x10^6$ t/an. Conţinutul normal în atmosferele nepoluate este sub 0,1 V.p.b., iar C.M.A. este de 15 V.p.b.

Reţinerea hidrogenului sulfurat la sursele de poluare se poate realiza prin mijloace: chimice (oxidarea cu aer şi electrolitice) şi fizico-chimice (absorbţie pe cărbune activ, absorbţia pe polimeri schimbători de ioni).

Transformările hidrogenului sulfurat, care au loc în atmosferă sunt următoarele:



H_2S (rapid) $\rightarrow HS \rightarrow SO \rightarrow SO_2$ (ore) $\rightarrow SO_3$ (secunde) $\rightarrow H_2SO_4 + NH_3 \rightarrow NH_4HSO_4 \rightarrow (NH_4)_2SO_4$

Are un miros foarte neplăcut (de ouă stricate), de aceea intoxicaţiile în laborator cu H_2S sunt rare. În organism este introdus odată cu apele minerale sulfuroase, deci sub formă de soluţie apoasă, fără să prezinte nici un pericol, deoarece pe măsură ce este absorbit este şi eliminat.

Hidrogenul sulfurat este o substanţă intens iritantă a căilor respiratorii fiind considerat un asfixiant prin paralizia pe care o produce asupra centrului respirator. Apare în concentraţii crescute în emanaţiile vulcanice, în mine adânci, prin descompunerea substanţelor organice cu sulf în absenţa oxigenului, în urma fermentaţiilor anaerobe şi în izvoarele termale. Ca surse artificiale cităm emisia de H_2S din industria chimică şi rafinării, fabricarea hârtiei Kraft, a mătăsii artificiale şi gaz de cocserie. Având o densitate mare se acumulează în locuri decline şi se găseşte de obicei în prezenţa şi a altor gaze rezultate din fenomenele de descompunere a materiei organice: amoniac, bioxid de carbon, monoxid de carbon, metan şi bioxid de sulf.

Hidrogenul sulfurat are o acţiune mai redusă asupra plantelor decât asupra omului şi animalelor.

Efectul hidrogenului sulfurat asupra vopselelor şi asupra unor metale aşa cum sunt cuprul, zincul şi aluminiul sunt evidente.

Reţinerea hidrogenului sulfurat la sursele de poluare se poate realiza prin mijloace chimice (oxidarea cu aer sau electrolitice) prin mijloace fizico-chimice (absorbţia pe cărbune activ sau pe polimeri schimbători de ioni).

STAS-ul 12574-87 prevede pentru hidrogenul sulfurat următoarele concentraţii maxime admise medii: 0,015 mg/l pentru 0,5 h, de 0,008 mg/l pentru24 h.

1.2.8. Compuşi ai clorului

1. Clorul

Este un gaz des întâlnit în laboratoare şi industrie. Sursele cele mai importante de clor atmosferic sunt procesele de electroliză a clorurilor alcaline; de lichefiere a clorului, de fabricare a unor solvenţi organici, a celulozei şi hârtiei, a fibrelor sintetice şi a pesticidelor organoclorurate.

La temperatura camerei, clorul este un gaz de culoare galben-verzuie cu miros sufocant. Clorul este mai greu decât aerul şi solubil în apă. Reacţionează cu hidrogenul în prezenţa luminii, cu oxizii şi hidroxizii dar şi cu metalele fiind coroziv. Unele metale ard în clor, indiferent de temperatură (sodiu şi potasiu), iar altele numai în stare de pulberi fine (Fe, Cu, P, etc.).

Dacă concentraţia de clor din apă depăşeşte 250 V.p.m., apa are un gust neplăcut, iar HCl rezultat din reacţia clorului cu apa din ţesuturi, are acţiune iritantă, producând hiperacidităţi stomacale, urmate de ulceraţii.

Acţiunea clorului asupra organismului uman este diferită în funcţie de concentraţie. Astfel la concentraţii mici (1 ppm) are efect iritant asupra mucoaselor oculare şi ale aparatului respirator, fiind un gaz sufocant, provocând formarea edemului pulmonar. În urma acţiunii iritante se pot produce accidente grave, chiar mortale, dacă omul se află în calea jetului de clor vehiculat de aer, ieşind eventual cu presiune dintr-un recipient. Cl_2 reacţionează cu grupările $-NH_2$ din proteine formând HCl:



$$Cl_2 + H_2N\text{-proteină} \rightarrow N \equiv \text{proteină} + 2HCl$$

La concentraţii de 14-21 ppm poate deveni periculos la o expunere mai mare de 60 de minute iar la 100 ppm poate deveni periculos la o expunere mai mare de un minut.

STAS-ul 12574-87 prevede o limită a concentraţiei maxime admise medii de 0,1 mg/m^3 pentru 0,5 h şi de 0,3 mg/m^3 pentru 24 h.

2. Acidul clorhidric (HCl) poate fi de origine vulcanică, se poate găsi în izvoarele termale sau prin descompunerea CH_3Cl. Din punct de

vedere antropogen rezultă din arderea cărbunilor şi descompunerea hidrocarburilor clorurate.

3. Clorura de metil $CH_3(Cl)$ rezultă din arderea lentă a materialelor organice, a tutunului şi în PVC.

4. Cloroformul ($CHCl_3$) este de origine antropogenă provenind din industria farmaceutică. Este folosit ca solvent. Provine din arderea combustibililor, înălbirea furnirului lemnos, descompunerea tetraclor-etilenei.

5. Tetraclorura de carbon (CCl_4) are origine antropogenă, rezultând din solvenţi, material ignifug şi descompunerea C_2Cl_4.

6. Metilcloroform (CH_3CCl_3) – solvent, degresant.

7. Tetraclor-etenă (C_2Cl_4) – solvent, degresant şi curăţare uscată.

8. Fluoro-cloro-hidrocarburi (CCl_3F, CCl_2F_2, $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$, C_2ClF_5) – aerosoli, spray-uri, agent refrigerator, solvent, spumant.

1.2.9. Alte gaze în urme

1. Hidrogenul se găseşte în oceane, soluri, provine din oxidarea metanului, a isopirenului şi terpenelor, având ca origine antropogenă gazele de eşapament, oxidarea CH_4 prin formaldehidă.

2. Hexafluorura (SF_6) – izolator electrotehnic, tetrafluormetan, CF_4, industria aluminiului.

3. Fluorul şi acidul fluorhidric

F_2 este un gaz mai toxic decât clorul. Reacţionează cu vaporii de apă din atmosferă formând HF un gaz deosebit de reactiv. Fluorul apare la prepararea aluminiului şi a acidului fluorhidric, la conversia fluoroapatitei la H_3PO_4, îngrăşăminte superfosfatice etc. Acidul fluorhidric este foarte toxic şi corosiv, mai toxic decât F_2, atât pentru om cât şi pentru plante.

Intoxicaţia cu fluor se numeşte fluoroză şi este des întâlnită la lucrătorii din industria fluorului, a aluminiului (cei care manipulează apatita – CaF_2 şi criolitul - Na_3AlF_6), de la industria îngrăşămintele chimice şi de la gravarea sticlei etc.

Elementul chimic fluor este unul din constituenţii naturali ai organismului (în sânge, în ţesuturi, în dinţi şi în oase - 90 % din totalul de fluor). În cantităţi mici are un rol benefic, prin contribuţia la cristalizarea smalţului dentar şi prevenirea cariilor; dar dacă apa de băut conţine mai mult de 1 V.p.m. fluor atacă smalţul dentar şi produce perturbări în procesul de osificare. Inhalat sau ingerat se acumulează în organism, în special în ţesuturile osoase, unde reacţionează uşor cu calciu şi are ca efect îngroşarea oaselor, deformarea scheletului, spondiloză anchilozantă şi ateroscleroză.

În plante, F_2 se combină cu magneziul din clorofilă şi le perturbă, astfel, procesul de fotosinteză.

Fluorul se găseşte în cantităţi mari în roci, în apele reziduale, în pulberile si fumul de la termocentrale, turnătorii, fabrici de sticlă şi în îngrăşămintele fosfatice. Este mult mai activ decât clorul. Poate să apară în atmosferă sub forma gazoasă (HF, SiF_4, H_2SiF_6) şi sub forma de pulberi şi aerosoli (NaF, $Na_3^+AlF_3$, CF_4).

4. Acidul cianhidric şi cianurile

Acidul cianhidric (HCN) este un lichid incolor, miscibil cu apa, alcoolul şi eterul în orice proporţie şi are un miros înţepător şi neplăcut de migdale amare. Este un toxic foarte puternic. *Cianurile* (NaCN, KCN, cianurile metalelor grele) au miros caracteristic de acid cianhidric şi sunt hidrolizate. Acidul cianhidric şi sărurile lui sunt considerate a fi otrăvurile cele mai puternice. La mamifere, doza de 1 mg/Kg corp este mortală.

Acidul cianhidric, numit si acid prusic, se găseşte în plante, în stare liberă sau combinat.

Gazele de cocserie conţin cantităţi mici de HCN. Sursele de poluare cu HCN şi cianuri se datorează întrebuinţării acestora la prepararea unor combinaţii cianice, în sintezele din chimia organică (sinteza acrilonitrilului, monomer pentru răşina sintetică poliacrilonitril), folosirii ca antidăunător, la extragerea aurului şi argintului prin metoda cianurării, în galvanotehnică. Întrebuinţările acidului cianhidric şi a sărurilor lui se face cu o deosebită atenţie din cauza extremei lor toxicităţi.

În unele activităţi industriale, lucrătorii sunt expuşi intoxicaţiilor cianurice şi anume: la prepararea cianurilor şi a terocianurii, a acetocianhidrinei (folosită la obţinerea plexiglasului), dar cel mai mult la extragerea metalelor preţioase (aur, argint), prin procedeul de cianurare, şi în galvanotehnică (aurari, argintari, cadmieri.).

În cadrul mecanismului de acţiune, HCN şi cianurile se combină cu glucoza, albuminoidele, sulf şi fierul ionic, formând compuşi deosebit de stabili, în urma cărora nu mai pot folosi oxigenul din sânge.

1.2.10. Prafurile industriale (pulberi)

Sunt deosebit de toxice (dacă conţin compuşi de Pb, Cd, P) şi nocive provocând alterări mecanice ale ţesutului aparatului respirator.

Un loc aparte îl ocupă poluarea datorată fabricilor de ciment. Se estimează că în procedeul uscat la faza de măcinare se elimină în atmosferă sub formă de praf 1-3% din materia primă prelucrată (calcar+argilă). Aceasta se dispersează pe distanţe mari ducând la depuneri de 500-1000 t/km^2/an în zonele limitrofe reducând transparenţa

atmosferei şi diminuând procesele de fotosinteză, deci reducând producţia agricolă.

În ceea ce priveşte pulberile metalurgice se estimează că se pierd în atmosferă cca. 8 kg pulberi/t de fontă, 40 kg/t oţel şi 450 kg/t aluminiu.

1. Aerosolii

Aerosolii reprezintă o categorie de poluanţi formată din particule solide sau lichide, dispersate într-un mediu gazos - aer. Acestea au dimensiuni cuprinse între 100-0,01 μm disperate în mediu gazos. Stabilitatea lor în aer este determinată în special de mărimea particulelor (tabel 1.6), cele mai mari sedimentând repede, iar cele cu dimensiuni submicronice putând persista mult timp în atmosferă.

Tabel 1.6

Viteza de sedimentare a particulelor în funcție de diametru

Diametrul particulei în μm	Viteza de sedimentare
1	2
1000	4,02 m/sec
500	2,82 m/sec
100	0,30 m/sec
50	75,20 mm/sec
10	3,01 mm/sec
5	0,75 mm/sec
0,5	0,0356 mm/sec
0,1	0,0102 mm/sec
<0,1	0,001 mm/sec

În mod obişnuit în funcţie de caracteristicile particulelor se utilizează termenii: pulberi, ceaţă, fum.

Provin în special din industria metalelor neferoase la obţinere şi utilizare precum şi la incinerarea deşeurilor. Unele metale grele (Cu, Fe, Zn) în cantităţi extrem de mici sunt elemente esenţiale pentru corpul uman, dar altele (Pb, Cd, Hg, etc.) au efecte toxice deosebite asupra omului.

2. Pulberile sedimentabile şi în suspensie

Pulberile sedimentabile sunt reprezentate de particule cu diametrul de 20 μm şi densităţi care le favorizează depunerea conform legii gravitaţiei. După ce sunt emise în atmosferă acestea se depun pe sol, vegetaţie etc.

Pulberile în suspensie (ceaţă şi fum) sunt reprezentate de particule de dimensiuni mai mici (diametrul<20 μm) care rămân în aer timp îndelungat şi au un comportament asemănător gazelor.

Pulberile sedimentabile şi în suspensie formează particulele aeropurtate totale.

Injectarea de particule solide în atmosferă constituie un element important al contaminării sale. Pulberile pot proveni din surse naturale (eroziune eoliană, vulcanism), iar cea mai mare parte din surse industriale (combustie, industriile extractive, siderurgică, de materiale de construcţie). Din punct de vedere chimic au fost detectate în pulberi numeroase varietăţi de minerale: cuarţ, calcit, feldspat, ghips, anhidrid, azbest.

După dimensiunea lor particulele de pulbere se clasifică în: pulberi cu particule de diametru mai mare ($\Phi > 10^{-7}$m), sedimentabile şi pulberi de dimensiuni coloidale ($\Phi < 10^{-7}$m), tip aerosoli şi nesedimentabile.

Dimensiunea minimă a particulelor şi compoziţia granulometrică au o mare importanţă în alegerea sistemului de desprăfuire. Particulele sedimentabile sunt răspândite până la 3 km, ele depunându-se pe sol în apropierea surselor de emisie.

Particulele de dimensiuni inferioare de 10^{-6}m sunt foarte importante din punct de vedere meteorologic, constituind nuclee de condensare a vaporilor de apă. Particulele cu $\Phi < 10^{-6}$m rămân suspendate în atmosferă şi influenţează intensitatea radiaţiei solare şi indirect temperatura din troposferă. Dimensiunile mici ale particulelor şi deci suprafeţele specifice mari ale acestora au proprietăţi caracteristice (absorbţie, agregare, încărcare electrică, absorbţie de radiaţii). În afară de troposferă, există concentrări de pulberi şi în stratosferă, acestea fiind în principal de origine meteorică, pulberi vulcanice, sulfat de amoniu etc.

După formare, acestea sedimentează lent spre sol jucând un rol deosebit în biociclurile sulfului şi azotului.

Pulberile, în funcţie de dimensiuni şi comportarea în atmosferă, se pot clasifica în:

- pulberi sedimentabile constituite din particule cu diametrul mai mare de 10μm rezultate din procese mecanice, construcţii de drumuri, pulverizarea solului de către autovehicule, unele industrii ca siderurgia, industria materialelor de construcţii sau ca urmare a acţiunii de eroziune a vântului asupra solului. Această categorie se caracterizează printr-o stabilitate mică în atmosferă deoarece se sedimentează în funcţie de mărime, cu o viteză uniform accelerată.

• Pulberi în suspensie, cu diametrul particulelor cuprins între 10-0,1 μm, rezultate în special din procesele industriale: industria metalurgică, fabricarea acidului sulfuric, fabricarea celulozei etc. Stabilitatea în atmosferă a acestor pulberi este determinată de mărimea particulelor, iar în absenţa curenţilor de aer se sedimentează cu o viteză uniformă, conform legii lui Stokes.

• Pulberi în suspensie, cu diametrul particulelor sub 0,1 μm, provin din combustibili şi diverse reacţii chimice şi fotochimice. Acest grup de particule se caracterizează printr-o mişcare întâmplătoare, continuă - mişcare browniană - datorită ciocnirilor cu moleculele fazei disperse. În aceste condiţii particulele din acest domeniu de mărime, practic nu se sedimentează. Persistenţa lor în atmosferă depinde de posibilitatea întâlnirii cu alte particule, cu care prin coagulare formează agregate, care datorită mărimii se sedimentează.

Compoziţia chimică a pulberilor este foarte variată şi dependentă de natura surselor de poluare astfel:

Pulberile emise de centralele termice care ard cărbune sunt formate din particule de cărbune şi o serie de oxizi ca: Fe_2O_3, MgO, CaO, Al_2O_3, Na_2O, K_2O, precum şi hidroxid de siliciu, sulfaţi şi fosfaţi.

Pulberile emise de oţelării pot conţine până la 90% fier sub formă de Fe_2O_3, iar pulberile emise de fabricile de ciment sunt un amestec de oxizi în care predomină CaO, $CaCO_3$, SiO_2, Al_2O_3.

Autovehiculele cu motoare diesel emit particule de funingine, iar cele cu motoare cu explozie care consumă benzină cu cifră octanică ridicată, în afară de funingine, emit particule de plumb sub formă de halogenuri şi oxihalogenuri.

În afară de componentele de origine anorganică, particulele de origine organică sau substanţele organice adsorbite pe particulele în suspensie, au o importanţă deosebită. Analiza chimică a pulberilor din atmosfera marilor oraşe a evidenţiat prezenţa hidrocarburilor aromatice policiclice - substanţe cert cancerigene.

Sursele de pulberi sedimentabile au acţiune alergică fotodinamică, cancerigenă, infectantă sau infestantă, iritantă şi fibrozantă sau pneumoconigenă.

Alte surse de poluare sunt reprezentate de fabricile de ciment şi azbest, laminoarele de oţel, turnătoriile de metale, centralele termoelectrice generatoare de energie electrică sau termică, care folosesc drept combustibili cărbunii, instalaţiile de corticare a bumbacului, motoarele diesel, elevatoarele pentru manipularea grânelor, şantierele de

construcţii şi demolări, autovehiculele care transportă diferite materiale de construcţii, pot constitui cele mai importante surse de poluare. Mai puţin semnificative, totuşi, pe lista surselor de poluare mai trebuie înscrise, de asemenea, sobele şi şemineurile etc, care folosesc drept combustibil lemnele sau cărbunii şi care, prin ardere produc particule fine antrenate de fum şi răspândite în atmosferă. Mai trebuie arătat că există şi posibilitatea formării de particule chiar în atmosferă, în urma unor procese fizice sau chimice.

Substanţele toxice aeropurtate. De la începutul secolului au fost sintetizate aproape 10 milioane de substanţe chimice, unele foarte toxice, din care o parte sunt folosite direct, iar cea mai mare parte sunt folosite ca materii prime pentru fabricarea milioanelor de produse finite necesare omului. Substanţele toxice aeropurtate aşa cum sunt acrilamidele, acroleina, aldehidele, arsenul, azbestul, benzenul, bifenolii, policloruraţi, clorura de vinil, cloroflorocarboni, dioxinul etc., pot fi de origine organică sau anorganică. Acestea după cum sunt emise în aerul atmosferic sunt antrenate uşor de vânt la distanţe mari de surse, găsindu-se uneori la distanţe mari de locul de emisie-pătrundere în atmosferă.

Sursele de poluare sunt provenite de la procesele industriale şi de manufactură, folosirea diferiţilor solvenţi, staţiile de epurare a apelor uzate, prelucrarea unor reziduuri periculoase - menajere sau industriale - incineratoare şi în mare măsură de la motoarele autovehiculelor.

Turnătoriile de metale, rafinăriile, staţiile de ardere a carburanţilor, ca de exemplu de la manufacturile de plastice şi substanţe chimice şi de la staţiile care au drept carburant gazul metan, emit substanţe toxice aeropurtate, în primul rând substanţe anorganice toxice ca: plumb, cadmiu, arsen, crom, mercur, beriliu etc.

Oamenii şi animalele pot fi expuse direct la aceste substanţe toxice în primul rând prin inhalare. Expunerea indirectă survine după ajungerea particulelor aeropurtate pe sol sau în apă şi pot afecta deopotrivă oamenii şi animalele terestre şi acvatice prin ingestia de apă şi de alimente poluate, precum şi plantele.

Poluarea cu materie sub formă de particule. Termenul PM include particulele solide, dar şi picăturile lichide prezente în aer. Multe sunt surse antropogene, dar şi naturale, care emit în aer PM-uri dar şi alţi poluanţi care reacţionează în atmosferă şi formează PM-uri. Atât particulele solide cât şi cele lichide au mărimi variate. Cele cu diametrul de 10 micrometri sunt cele mai periculoase pentru sănătatea umană, deoarece se inhalează şi se acumulează în sistemul respirator. PM-urile cu diametrul sub 2,5 micrometri sunt denumite şi *particule fine* şi rezultă în procesele de

combustie. Particulele cu diametru între 2,5 şi 10 micrometri sunt considerate grosiere şi apar în urma proceselor de sfărâmare-macinare şi ca praf de la şoselele asfaltate şi neasfaltate.

Din punct de vedere al pericolului pentru sănătate a fost impus indexul de calitate a aerului (AQI) în care 100 înseamnă început de periculozitate a poluantului pentru sănătate. Pentru $PM_{2,5}$, 1AQI de 100 corespunde la 40 micrograme/m^3, media pentru 24 ore, iar pentru PM_{10} la 150 micrograme.

Exemplu: pentru $0<AQI<100$, $PM_{2,5}$ şi PM_{10} nu au efecte asupra sănătăţii; pentru $100<AQI<200$, cele două PM-uri au efecte nesănătoase pentru persoanele sensibile; pentru $200<AQI<500$ PM-urile sunt foarte periculoase şi nesănătoase pentru organism.

Se estimează că în atmosferă, zilnic, se împrăştie 10 milioane tone de particule solide. Afecţiunile respiratorii, cum ar fi astmul, sunt determinate de particulele grosiere, iar expunerea la particule fine conduce la o moarte prematură. Cei mai expuşi sunt copiii şi bătrânii, în special cei suferinzi de plămâni şi inimă.

Un alt tip de poluare o reprezintă cea din interiorul încăperilor. Astfel, în anul 1992 unele agenţii de mediu, cum ar fi EPA (US) au iniţiat programe de studiu a calităţii aerului din interior şi a surselor ce generează poluanţii aerului din interior, acesta contaminându-se atât cu contaminanţi prezenţi în aerul exterior, cât şi cu cei proveniţi din sursele din interior.

Termenul de calitatea aerului din interior se referă la anumite caracteristici fizice, chimice şi biologice ale acestuia. Cauza primară o constituie sursele de poluare din interior, care eliberează poluanţii gazoşi sau particulele. Ventilaţia inadecvată poate contribui la ridicarea nivelului poluanţilor prin eliminarea parţială a acestora în exterior. Temperatura şi umiditatea ridicată sunt un alt factor care duce la creşterea concentraţiei unor poluanţi din interior. Oamenii petrec în medie 90% din timp în interiorul încăperilor şi, ca atare, riscurile asupra sănătăţii sunt mai mari decât la persoanele care petrec mai mult timp în aer liber.

Calitatea aerului de interior depinde şi de condiţiile de viaţă, cum ar fi diferenţele dintre ţările dezvoltate şi cele în curs de dezvoltare, sau între zonele urbane şi cele rurale. Astfel se estimează că în condiţii vulnerabile, datorită timpului petrecut în interiorul locuinţelor, respectiv expunerii în primul rând la fumul rezultat în urma combustiei suferă aproximativ 3,5 milioane de oameni.

Sursele de poluare din interiorul locuinţelor includ: sursele de combustie (lemn, cărbune, gaz, cherosen, dar şi produşi din tutun), materialele de construcţii, materiale de izolare, materiale de mobilier,

carpetele şi covoarele în special cele sintetice; produse de întreţinere ale interioarelor; produse de uz personal; sistemul de încălzire centrală, precum şi cel de răcire; sursele exterioare (radon, pesticide); poluanţii aerului din exterior.

Calitatea aerului din interior poate fi îmbunătăţită într-o anumită măsură prin: controlul surselor de poluare (folosirea vopselelor cu un nivel scăzut de VOC, îndepărtarea spumei uretanice din construcţia clădirii etc.); controlul umidităţii, în special eliminarea igrasiei şi deci apariţia mucegaiului, umiditatea interioară ideală pentru majoritatea oamenilor fiind între 30-60%; evitarea producerii CO şi a altor poluanţi din combustie; interzicerea fumatului în clădiri, alegerea corectă a mobilierului din lemn masiv, filtrarea aerului.

Praful este un amestec complex care conţine o varietate de compuşi chimici organici sau anorganici, microorganisme, particule fine de natură animală sau vegetală. Unele dintre ele se depun relativ rapid pe diferite suprafeţe, iar altele rămân în suspensie în aer pentru perioade mari de timp.

În spaţiul extraterestru praful este mai simplu, fiind format din gaze îngheţate, metale şi bucăţi de minereu în procent foarte mic, provenite în urma impactului dintre planete şi meteoriţi sau comete.

Astfel, praful poate fi considerat un indicator al poluării mediului, în special al aerului interior sau exterior. În funcţie de provenienţa prafului, acesta poate fi clasificat în trei categorii: praf atmosferic (aiborne dust); praf fugitiv (fugitive dust); praf casnic (household dust).

Praful fugitiv. Termenul de praf fugitiv este un termen relativ nou pentru o problemă mai veche. Praful fugitiv este un tip de poluare a aerului datorată unor surse nestaţionare de poluare. Acesta conţine cantităţi mici de particule respirabile, răspândite pe zone extinse, care nu provin dintr-un loc fix. Principalele surse sunt drumurile nepavate, activităţile agricole, construcţiile. Sursele naturale, precum eroziunea eoliană, sunt responsabile într-o mai mică măsură de apariţia prafului fugitiv. Alături de gazele de eşapament şi de gazele emise de la coşurile industriale, praful fugitiv este o componentă de mare interes a aerului ambiental. Principalele surse, în ceea ce priveşte praful fugitiv sunt următoarele: peste 40% - din drumurile nepavate; 19% - diferite surse; 17% - surse naturale; 13% - construcţii; 8% - şosele pavate; 3% - alte surse.

Mărimea particulelor individuale de praf se exprimă în microni. Importante pentru sănătatea umană sunt $PM_{2.5}$ (particule materiale cu diametrul sub 2.5 microni) şi PM_{10} (particule materiale cu diametru

cuprins între 2.5 şi 10 microni), acestea din urmă fiind componenţi majori ai prafului.

Particulele materiale includ particulele solide sau lichide aflate în suspensie în aer. Particulele materiale, alături de CO, SO_2, NO_2, O_3 şi Pb, fac parte din grupa celor şase poluanţi prioritari (criteria pollutants) incluşi în Standardul de Calitate al Aerului Curat.

Standardul de Calitate al Aerului Curat (EPA) prevede ca media anuală pentru PM_{10} să nu depăşească 50 microni/m^3, iar pentru 24 ore să nu depăşească 150 microni/m^3.

Praful casnic este un amestec eterogen format din particule organice şi anorganice şi diverse substanţe chimice. În praful casnic au fost detectate 140 de chimicale sau grupe de chimicale. Astfel, acesta poate fi privit ca un indicator al calităţii aerului de interior.

În principal, praful casnic este compus din:

• particule fine de piele şi păr uman, materiale foarte atractive pentru insecte;

• ceară, polen, fungi, mucegai, licheni;

• particule fine de lemne, nylon, cauciuc, vopsea, hârtie, fire de lână, resturi vegetale sau animale;

• chimicalele, unele dintre ele fiind toxice:

- metale toxice (Pb, Cd, Hg, As, Cr);
- pesticide organoclorurate, organofosforice, triazinice;
- PCB, PCCD/F (sute de compuşi);
- alchilfenoli: nonil şi octil fenoli; nonilfenol şi octilfenol etoxizi;
- compuşi bromuraţi inhibitori de flăcări: difenileteri polibromuraţi (PBDE); hexobromociclododecan (HBCD); tetra-bromobisfenol-A (TBBP-A);
- compuşi organostanici: butilstaniu (BT); octilstaniu (OT); tributilstaniu (TBT);
- esteri ftalici;
- parafine clorurate cu catenă scurtă (SCCP); C_{10}, C_{13} şi grad de clorurare 40-60%.

Suntem zilnic expuşi la aceşti compuşi chimici şi la pericolul pe care aceştia îl reprezintă pentru sănătate:

- *alchil fenoli* (prezenţi în cosmetice, produse de îngrijire personală) – dereglări hormonale;
- *esteri ftalici* (PVC de calitate superioară: vinil) – dereglări ale sistemului de reproducere;
- *compuşi organostanici* (stabilizatori PVC) – imunotoxici;
- *compuşi bromuraţi* (compuşi ignifugi) – disfuncţii endocrine;

- *parafine clorurate* (adaos de mase plastice, vopsele) – cancerigene;
- *PAH* (produşi secundari de combustie) – cancerigeni pentru om şi animale;
- *PCB* (produşi industriali şi secundari) – cancerigeni, atacă sistemul imunitar şi de reproducere, nervos sau endocrin;
- *Pesticide* (produşi industriali) – cancerigene, afectează sistemul endocrin şi hormonal;
- *PCDD/F* (produşi secundari) – foarte toxici, slăbesc sistemul imunitar, produc dezechilibre hormonale, cloracnee;
- *metale grele* – toxice, cu diverse efecte asupra sănătăţii umane;

Principalele surse de praf casnic sunt activităţile simple, precum plimbatul sau folosirea mobilierului din încăpere, procesul de aspirare sau curăţare a prafului, vopsitul, dansatul. S-a dovedit că ştergerea prafului nu este sursa principală, două persoane plimbându-se doar prin cameră emit o cantitate de aproximativ 2 mg/minut, cantitate aproape dublă faţă de cantitatea de particule emisă în urma fumării unei ţigări. O altă sursă de particule materiale fine o reprezintă unele materiale de construcţii, precum betonul sau cimentul, acestea pot emite particule materiale, în interiorul clădirii, pe o perioadă de până la 2 ani de la turnare.

În praful casnic au fost identificate numeroase metale grele. Pentru marea majoritate a metalelor grele prezente în praful casnic, concentraţia acestora este mai mare decât nivelul natural sau concentraţia acestora din praful stradal, fapt evidenţiat şi de un studiu efectuat de Kettles şi Shilts în oraşul Ottawa (1994) (Tabel 1.7).

Tabel 1.7

Concentraţia metalelor grele, mg/kg, casnic şi nivelul natural al acestora (după Kettles şi Shilts, 1994)

Metal	Praf stradal	Praf casnic	Nivelul natural
	n=45	n=48	n>1780
Ag	0.2	4.5	0.3
As	2	13	8
Cd	0.6	15.3	0.4
Co	11	12	38
Cr	59	157	105
Cu	188	382	205
Fe	25950	19120	69000
Hg	0.06	6.57	0.22

Mn	534	366	1350
Mo	2	4	6
Ni	19	103	86
Pb	68	969	28
U	1	0.9	5.7
Zn	184	1226	220

Multe procese industriale şi traficul sunt în principal responsabili pentru prezenţa metalelor în aerul ambiental, a căror concentraţie depinde de mărimea particulelor de praf.

1.2.11. Metalele grele şi compuşii lor

Metalele grele sunt metale stabile sau compuşi ai metalelor a căror densitate este mai mare de 4.5 g/cm^3, numite plumb, cupru, nichel, cadmiu, platină, zinc, mercur. Metalele grele sunt constituenţi naturali ai scoarţei terestre. Aceştia sunt stabili şi nu pot fi degradaţi sau distruşi, şi astfel ei tind să se acumuleze în soluri sau sedimente. Oricum, activităţile umane au alterat drastic ciclurile biochimice şi geochimice şi echilibrul unor metale grele. Principalele surse de metale grele sunt sursele punctuale industriale, cum ar fi mine, turnătorii, şi sursele difuze, cum ar fi arderea unor produse, traficul rutier etc. Metalele grele relativ volatile şi cele care se ataşează particulelor aeropurtate pot fi dispersate pe zone întinse.

1.2.11.1. Plumbul

Plumbul este un element cu densitate mare care este uşor, flexibil şi maleabil. Plumbul nativ este rar în natură. Plumbul se găseşte în minereurile care conţin zinc, argint şi cupru şi este extras împreună cu aceste metale. Plumbul apare în mod natural în mediu. Majoritatea concentraţiilor de plumb care se găsesc în mediu sunt rezultatul activităţii umane. Datorită folosirii plumbului în gazolină se constituie un ciclu artificial. Din plumbul ars în motoarele maşinilor, rezultă săruri ale plumbului (cloruri, bromuri, oxizi). Aceste săruri intră în mediu prin gazele de eşapament. Particulele mai mari vor cădea pe pământ imediat şi vor polua solul şi suprafaţa apelor, particulele mai mici vor traversa distanţe lungi prin aer şi vor rămâne în atmosferă. O parte din acest plumb va cădea înapoi pe pământ odată cu ploile. În apa de ploaie s-au determinat concentraţii de 40 mg de Pb. Ciclul plumbului cauzat de

producţia umană este mult mai extins decât ciclul natural al plumbului. Omul preia Pb atât prin respiraţie, dar mai ales prin alimente (330 μg/zi).

În aerul atmosferic plumbul poate proveni şi de la întreprinderile care prelucrează plumb sau compuşi ce conţin plumb. Plumbul se utilizează la fabricarea acumulatorilor, a grundurilor anticorozive pe bază de miniu (Pb_3O_4) în industria constructoare de maşini şi aditivi (etilare-$Pb(C_2H_5)_4$), pentru creşterea cifrei octanice a benzinelor (1,2 g/l creşte CO de la 65 la 92, reduce consumul de benzină cu 15% prin creşterea puterii motorului cu 40%). Gazele de eşapament conţin plumb sub formă de vapori, care se condensează, se formează suspensii şi se depun pe plante şi sol poluându-le. Se răspândeşte în atmosferă sub formă de bromură de plumb sau oxid de plumb, un praf fin, care se depune pe solul din apropierea şoselelor.

Produsele alimentare pot fi contaminate cu plumb datorită: folosirii insecticidelor care conţin plumb în pomicultură şi viticultură (arseniatul de plumb; foiţele de staniol, care conţin 10% plumb, cu care se ambalează alimentele; aliajele bogate în plumb, cu care se lipesc ustensilele de bucătărie, vasele din tablă şi falţul longitudinal al cutiilor de conserve).

Acţiunea toxică a plumbului începe la concentraţii mici, având loc prin mecanisme fiziopatologice de blocare a unor funcţii enzimatice şi a radicalilor - SH, având consecinţe asupra proceselor de oxidoreducere celulară.

Plumbul reduce rezistenţa organismului la infecţii, afectează funcţiile sistemului nervos, micşorează capacitatea de oxigenare a sângelui (transformă hemoglobina ireversibil), acţionează asupra fertilităţii. De asemenea are acţiune sinergică cu NO_x ducând la intoxicaţii deosebit de grave (boala Saturnism). Copiii sunt mai vulnerabili, asimilând o cantitate de 10 ori mai mare ca un adult.

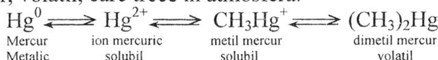
1.2.11.2. Mercurul

Mercurul este singurul metal care se găseşte în stare lichidă la temperaturi obişnuite. În mediu apare sub formă naturală. Poate apărea în multe forme stabile, având un timp de viaţă mare este transportat pe distanţe largi. Mercurul este singurul metal care se găseşte în toate cele trei medii majore (apă, sol, atmosferă).

Sursele de mercur sunt: naturale şi din activitatea umană.

Ciclul biochimic al mercurului este preponderent sedimentar. Compuşii naturali (din vulcanism şi eroziune) şi industriali sunt antrenaţi de cursurile de apă spre ocean. Jensen şi Jernolov (1967) au evidenţiat rolul bacteriilor din nămolurile bentonice, de a produce transformarea

oricărei forme de mercur (metalic, compus organic sau mineral) la dimetil mercur, volatil, care trece în atmosferă.



Mercurul este folosit mai ales în industria chimică, la fabricarea vopselelor, a hârtiei, a unor pesticide şi fungicide, a produselor farmaceutice, a dezinfectanţilor.

La prepararea sodei caustice, de exemplu, la fiecare tonă de sodă sunt deversate cca. 200 g Hg. O parte din acest produs rămâne şi în soda care se foloseşte şi în unele ramuri ale industriei alimentare.

O altă sursă de poluare cu mercur o constituie arderea combustibililor fosili. Anual, în urma acestui proces, în atmosferă ajung cca. 5000 t Hg.

Cea mai mare parte a mercurului provenit din activitatea umană se degajă în atmosferă prin migrare şi transformare, el ajungând în mediul acvatic unde se acumulează, mai ales în organisme sub forma unor produşi foarte toxici.

Unii compuşi ai mercurului precum sublimatul coroziv ($HgCl_2$), compuşii organomercurici (metilmercurul şi dimetilmercurul) sunt cunoscuţi de mult timp ca fiind foarte toxici.

Compuşii metilmercurici provoacă aberaţii cromozomiale, afectează celulele nervoase ale creierului, deteriorarea coordonării nervoase, anomalii psihice etc.

Mecanismul chimic al acestor procese pare a consta în afinitatea mare a mercurului faţă de sulful din moleculele proteice, ceea ce afectează tranzitul de ioni prin membrane, activitatea enzimatică, activitatea mitocondriilor etc.

Cercetările efectuate arată că toxicitatea mercurului este diminuată de către seleniu. Seleniul duce la scăderea nivelului de mercur din organe şi schimbă legarea sa de către proteinele solubile. Efectul are loc datorită competiţiei între Se şi Hg pentru grupele SH ale proteinelor.

Apare la obţinerea lui şi la utilizarea în diferite sectoare: industria clorosodică (electroliza cu catod de Hg), energetica nucleară (agent de transfer termic), la sinteza fungicidelor, prepararea unor catalizatori, fabricarea instrumentelor de măsură, etc. El blochează grupele SH din aminoacizi şi deci dereglează reacţiile redox din organismele vii şi se acumulează pe lanţ trofic. În urma unor transformări biochimice (deşeurile care ajung în mări şi oceane) rezultă Hg elementar care este metilat de microorganisme formându-se metilmercurul. Acesta este

asimilat de fitoplancton, se acumulează în zooplancton şi se concentrează în moluşte, crustacee, peşti fitofagi, peşti carnivori, rechini. Peste 95% din mercurul dozat este MeHg, derivatul cel mai toxic, o otravă cu acțiune cumulativă, absorbită în întregime la nivelul aparatului digestiv.

În ambele cazuri (Pb, Hg) se impun restricții severe privind controlul scăpărilor în atmosferă şi menținerea unor limite strict admise.

În cazul Hg-ului pentru reducerea vaporilor se utilizează gazarea încăperilor cu H_2S cu care se combină, urmată de ventilarea puternică a spațiilor afectate de noxe.

Problema poluării aerului cu Hg reprezintă o preocupare prioritară pentru mai multe organisme internaționale, pentru că sunt evacuate cantități mari şi necontrolate de Hg. Deşeurile de Hg din mediul natural nu pot să fie nici micşorate şi nici recuperate.

1.2.11.3. Arsenul

Arsenul este un metaloid care formează o varietate de compuşi anorganici şi organici. Arsenul din aerul ambiental este de obicei sub formă de fracțiuni de particule fine PM 2.5. Se găseşte în mod natural în concentrații mici. Apare în sol şi minerale şi poate intra în aer, apă şi pământ prin furtunile de praf şi scurgerile de apă. Arsenul din atmosferă provine din surse variate: vulcanii eliberează cca. 300 t/an şi microorganismele eliberează metilarsen volatil până la cca. 20.000 t/an, dar activitățile umane sunt responsabile de mai mult de 80.000 t de arsen pe an, eliberat din arderea combustibililor fosili.

În urma studiilor s-a ajuns la concluzia că omul introduce anual în organism 7,2 mg arsen, aşa numitul arsen „pseudonormal", care este aproape în întregime eliminat, rămânând totuşi o cantitate de 0,3 - 3 mg arsen.

S-a determinat, de asemenea, că unii compuşi ai arsenului, în doze mici, au acțiune terapeutică şi un rol favorabil în nutriție. Acest arsen este ingerat odată cu alimentele, ce conțin, în general, 0,25 mg/kg, unii peşti 10 mg/kg, iar unele fructe de mare 1 000 mg/kg.

Tutunul conține cca. 10 μg/g foi uscate din care 10-20 % trece în fumul de țigară.

Odată cu sinteza antibioticelor a mai scăzut importanța compuşilor organo-arsenici, care au avut un rol deosebit în terapeutica numeroaselor boli de piele. Dar, s-a constatat la unii pacienți, după 30 ani, că pe locurile tratate au apărut tumori canceroase.

Arsenul este o substanță toxică aeropurtată, fiind emisă în aerul atmosferic şi antrenată uşor de vânt la distanțe mari de sursă. Oamenii şi

animalele sunt expuse direct la această substanţă toxică prin inhalare. Expunerea indirectă survine după ajungerea particulelor aeropurtate în sol sau în apă, afectând oamenii şi animalele terestre şi acvatice, prin ingestia de apă şi alimente poluate. Sursele de poluare cu arsen sunt reprezentate de procesele industriale de fabricare, de manipulare a substanţelor chimice, metalurgia feroasă (poluantă în fazele de cocsifiere, aglomerarea minereurilor, producerea de fontă în furnale, rafinarea metalelor în oţelării), metalurgia neferoasă, industria materialelor de construcţii (poluează cu suspensii), industria chimică.

Compuşii cu arsen sunt utilizaţi ca insecticide, poluând fructele şi legumele. Dozele remanente pe produse sunt mici şi nu prezintă pericol de otrăvire, atunci când sunt folosite raţional şi dacă fructele şi legumele sunt spălate bine înainte de folosire. Arsenul se găseşte în sol în cantităţi de 0,1-20 ppm, dar în solurile poluate poate ajunge la 8000 ppm. La un conţinut de As mobil în sol de 5 ppm, este afectată creşterea plantelor.

Arsenul se găseşte în mod normal în toate ţesuturile animale şi vegetale. Urina omului sănătos conţine 0,01 mg As/1l urină. În doze mai mari, atât arsenul, cât şi combinaţiile sale sunt toxice. Doza letală pentru omul adult este 0,2-0,3 g As. Intoxicaţia apare după 12 ore şi se manifestă prin senzaţii de contracţie la nivelul faringelui, dificultatea de a înghiţi, dureri abdominale interne, vărsături de lichide, mucus, bilă şi sânge. Bolnavul are contracţii ale muşchilor striaţi, pielea rece, umedă, palidă, pulsul rapid şi slab, presiunea arterială mică, respiraţia superficială şi ajunge în comă în 20 ore. Cantităţi mici de As provoacă intoxicaţii determinate de dereglări biochimice, datorită formării tioarseniaţilor, şi tulburări enzimatice la nivelul sistemului piruvat-oxalilacetic.

Trioxidul de arsen (arsenic sau şoricioaică), As_2O_3 are un gust dulceag, metalic, neplăcut. Produc excitaţii locale (vărsături, diaree), însoţite de dureri mari şi leziuni în rinichi şi ficat. Intoxicaţii cronice cu arsen se produc prin întrebuinţarea acidului arsenic H_3AsO_4 ca oxidant în fabricarea unor coloranţi (fuchsina) sau prin folosirea vopselelor pe bază de verde de Paris, care sunt interzise.

Derivaţii organici ai arsenului, cu structura complicată (cel mai cunoscut, dar în prezent părăsit, este salvarsanul) se foloseau în combaterea sifilisului. A fost descoperit in 1910, de către Paul Ehrlich, fiind un medicament de o importanţă epocală în lupta împotriva acestei maladii.

Sulfurile de arsen (As_2S_2, As_2S_3), ca şi cea de mercur, sunt insolubile în apă şi nu sunt toxice. De aceea, As_2S_2 este utilizat ca pigment, la prepararea unor artificii iar As_2S_3 ca depilator în tăbăcării.

1.2.11.4. Cromul (Cr)

Cromul este un metal greu, având densitatea mai mare de cinci (este un microelement). Calitatea mediului înconjurător depinde şi de pătrunderea şi comportarea metalelor grele şi de efectele acestora. Sursele de poluare cu crom hexavalent (CrO_3) sunt: industria, aplicarea pe teren a nămolurilor de la staţiile de epurare a apelor uzate, irigarea cu ape uzate, deşeurile, reziduurile şi emisiile de la exploatările miniere şi platformele industriale şi altele. Dacă emisiile de crom hexavalent ajung în sol şi rămân strâns legate de constituenţii acestuia, atunci accesibilitatea lor este redusă şi efectul dăunător asupra vieţii şi a mediului înconjurător va fi redus. Dacă, condiţiile de sol permit ca cromul să treacă în soluţia solului, atunci există un risc de poluare a solului, a plantelor care îl absorb, a animalelor şi a omului care le consumă, deci a întregii biosfere. Poate fi levigat de apa freatică şi de suprafaţă, afectând omul şi animalele prin apa de băut. Poluarea cu crom, constituie o problemă, acesta fiind toxic pentru plante, animale şi om când se găseşte în forma de anion oxidat (crom hexavalent).

Cromul este un metal alb - argintiu, foarte dur, fărâmicios, cu punct de topire înalt, iar dacă este lustruit bine se obţine o suprafaţă argintie foarte strălucitoare. În stare compactă prezintă rezistenţă la agenţii atmosferici şi la oxidare, chiar la temperaturi ridicate. În natură, se găseşte sub formă de combinaţii (cromit $FeO * Cr_2O_3$; crocoiza $PbCrO_4$) sau însoţeşte aluminiul în mineralele acestuia. Este întrebuinţat pentru acoperirea altor metale cu un strat fin de crom, pentru a mări rezistenţa acestora faţă de agenţii atmosferici şi chimici, dar şi pentru a fi mai atrăgătoare ca aspect. Depunerea stratului de crom peste alte metale se face prin electroliză (cromaj sau cromare). În industrie, se foloseşte pentru obţinerea unor oţeluri speciale, caracterizate prin rezistenţa şi duritate mare, folosite pentru construirea ustensilelor sau pieselor de maşini foarte solicitate (bile pentru rulmenţi). Oţelurile speciale inoxidabile sunt rezistente la coroziune (conţin ferocrom – cu 50 -70 % Cr şi un alt metal - nichel, wolfram sau molibden) şi se folosesc la construcţia, aparatelor şi rezervoarelor din industria chimică. În industria electrotehnică se folosesc rezistente electrice (din aliaj Fe – Ni – Cr, numit nichel-crom sau nicrom).

Cromul hexavalent (în stare de oxidare +6), se găseşte în specii ca oxizii (CrO_3), hidroxizii (H_2CrO_4) şi CrO_2F_2 (ioni în soluţie, de culoare galbenă). *Trioxidul de crom* (CrO_3) este higroscopic, se dizolvă uşor în apă, iar la încălzire puternică se descompune în oxid cromic şi oxigen, fiind un oxidant puternic (în contact cu alcoolul sau cu eterul le aprinde). Trioxidul de crom este foarte toxic, soluţiile lui colorează pielea în

cafeniu şi apoi o întăresc. Pe această acţiune se bazează întrebuinţarea lui pentru prepararea secţiunilor pentru studii microscopice sau preparate anatomice şi la tăbăcirea rapidă a pieilor. *Cromaţii* (sărurile acidului H_2CrO_4), au formula generală M_2CrO_4 (M=+1) şi au culoare galben. Cromaţii metalelor grele sunt utilizaţi ca pigmenţi de crom (galbenul de crom = cromatul neutru de plumb = $PbCrO_4$, roşul de crom = cromatul bazic de plumb = $PbCrO_4 * Pb(OH)_2$; portocaliul de crom = cromat neutru de plumb + cromat bazic de plumb; galbenul de zinc = sare dublă de cromat de zinc şi bicromat de potasiu = $3ZnCrO_4 * K_2Cr_2O_7$). Aceştia sunt rezistenţi la aer, la umiditate, au o bună putere de acoperire, dar sunt foarte toxici. Se utilizează ca oxidanţi în chimia organică, în pirotehnie, la înălbirea uleiurilor şi cerurilor şi la prepararea gelatinei cu crom pentru zincografie (după iradierea cu lumină, gelatina devine impermeabilă faţă de apă).

Cromul trivalent este un constituent esenţial, activ şi util organismului. Cercetările au demonstrat că cromul trivalent provine din reducerea cromului hexavalent, la nivel celular.

Cromaţii şi bicromaţii, ce conţin crom hexavalent, sunt în general toxici. Intoxicaţiile profesionale cu crom se întâlnesc la lucrătorii din: metalurgie, industria vopselelor, de la colorarea sticlei şi porţelanului, de la fabricarea pietrelor semipreţioase şi din galvanotehnică.

Pulberile şi aerosolii pe bază de crom produc perforarea septului nazal şi leziuni ale pielii şi mucoaselor.

1.2.11.5. Cadmiu (Cd)

Cadmiul poate fi găsit în natură în combinaţie cu zincul fiind, alături de zinc şi de cupru, un poluant industrial major. În mod natural, anual sunt împrăştiate în mediul înconjurător 25000 t Cd.

Cadmiul este un metal greu, care poate ajunge din aer în sol şi în urma acumulărilor biologice ajunge în plante, de unde prin consum trece la animale şi om. Pătrunzând în lanţul trofic este supus unor procese specifice. În circuitul Cd în natură acţionează diferite bariere biologice datorită cărora are loc o bioacumulare selectivă în scopul apărării organismelor vii împotriva excesului acestui element toxic. Dar, acţiunea barierelor biologice este limitată şi are loc o concentraţie prin acumulare.

Acest element nociv este considerat în prezent unul din cele mai periculoase metale grele, fiind foarte toxic pentru om şi animale. Astfel, orice creştere a conţinutului de Cd în aerul atmosferic este periculoasă. În soluri, conţinuturile sunt sub 1 ppm Cd, dar au fost înregistrate şi valori de peste 1700 ppm în jurul topitoriilor de zinc. Sursele de provenienţă cu Cd

sunt fosfaţii bruţi, care conţin 0,1-75 mg Cd/1Kg, îngrăşămintele cu fosfor, care conţin 5-7 mg Cd/1Kg şi diferitele ramuri industriale. Cadmiul este reţinut slab de sol şi este absorbit şi translocat de plante. Toxicitatea Cd pentru plante este foarte mare şi se manifestă prin reducerea producţiei, blocarea proceselor microbiologice, frânarea procesului de sinteză al azotului atmosferic şi a proceselor de amonificare, nitrificare şi denitrificare.

Având în vedere nocivitatea acestui element pentru om şi ţinând seama de conţinutul lui scăzut în mod natural, se recomandă ca totalul aporturilor care ajung din aer în sol, din diferite surse de poluare (emisii, nămoluri, ape de irigare) să nu depăşească 5 Kg/ha.

1.2.11.6. Cuprul (Cu)

După fier, este cel mai utilizat metal, jumătate din producţia mondiala de cupru folosindu-se în scopuri electrotehnice (mai ales sub formă de conductori). Restul cuprului se foloseşte sub formă de aliaje (alama Cu-Zn; bronzul Cu-Sn), având destinaţii diferite. În aer ajunge datorită arderii combustibililor fosili. În urma activităţilor industriale se combină cu aerosolii, ajungând pe sol prin precipitaţii. Realizează concentraţii mari, datorită activităţilor umane, erupţiilor vulcanice, pădurilor incendiate. În doze normale (urme) este un element esenţial pentru existenţa umană. Efectele negative, în cazul expunerii îndelungate, pot provoca iritarea mucoasei oculare, deranjamente stomacale, diaree etc. Apa bogată în cupru induce carcinogeneza. Combinaţiile cuprului nu sunt foarte toxice, chiar şi alimentele conţin câteva mg / Kg de cupru. Doza toxică pentru om este 10 g, deci este foarte mare. În sângele unor animale inferioare (crustacee, moluşte), se găseşte un colorant care conţine cupru, hemocianina, şi care îndeplineşte aceeaşi funcţie ca hemoglobina din sângele vertebratelor.

Sărurile cuprului sunt otrăvuri puternice pentru alge si ciuperci. De aceea, se impregnează lemnul cu sulfat de cupru sau naftenat de cupru, pentru a-l feri de ciuperci şi se stropeşte vita de vie împotriva manei cu o soluţie de sulfat de cupru şi lapte de var („zeama bordeleză").

Poluarea cu cupru afectează proprietăţile fizice şi chimice ale solului, în sensul că solurile poluate cu cupru au un procent mai mic de agregate, o stabilitate hidrică mai mică a agregatelor, decât la creşterea susceptibilităţii la eroziune şi compactare. Asupra plantelor, acţiunea toxică depinde de capacitatea de absorbţie şi de reacţia solului. Conţinutul de cupru în plante depinde de concentraţia acestuia în sol, faza de vegetaţie a plantei, specie şi soi. Conţinutul de 20 ppm Cu în planta este

dăunător pentru aceasta, prin reducerea intensității respirației, încetinirea procesului de formare a clorofilei, având influențe negative asupra activității unor fermenți.

1.2.11.7. Zincul (Zn)

Zincul apare natural în aer, apă şi sol, dar concentrații de zinc se găsesc şi datorită activității umane. Mult zinc este produs de activitățile industriale, cum ar fi mineritul, cărbunii, arderea deşeurilor şi procesarea oțelului. Aplicarea pe teren a nămolurilor de la stațiile de epurare a apelor uzate, irigarea cu ape uzate, fertilizarea solurilor, utilizarea pesticidelor şi aplicarea îngrăşămintelor organice au dus la creşterea concentrației de zinc în aerul atmosferic şi în sol.

Zincul este un metal greu, de culoare cenuşiu - albăstrui, utilizat mai ales sub formă de tablă. Cantități mari de zinc se folosesc în industrie pentru acoperirea tablei, a sârmei şi a țevilor de oțel cu un strat protector împotriva ruginii.

Poate să ajungă în sol în concentrații de 10-300 ppm. În plante, devine toxic la conținuturi mai mari de 400 ppm Zn, la substanța uscată, pentru că împiedică absorbția altor elemente esențiale. Cantitățile excesive de zinc în sol influențează negativ procesele din sol, prin modificarea proprietăților fizice, fizico-chimice ale solului şi prin reducerea activității biologice din sol. Acționează asupra microorganismelor, dereglând procesele de transformare a materiei organice din sol şi încetinind procesele fiziologice. Excesul de zinc frânează activitatea de fermentație din sol, reducerea proceselor de descompunere a celulozei, a proceselor de respirație şi a activității ureazei.

Zincul este absorbit de plante, acumulându-se în organele verzi ale acesteia. Are o toxicitate redusă pentru animale. Pentru om, limita admisibilă în alimente este de 50 ppm substanță proaspătă.

1.2.11.8. Seleniul

Seleniul este printre elementele cele mai rare de la suprafața acestei planete, fiind mai rar decât argintul. Seleniul este prezent în atmosferă ca derivați ai metilului. Forme necombinate ale seleniului au fost găsite ocazional şi se cunosc în jur de 40 de minerale care îl conțin, dintre care cele care au cel mult 30% seleniu sunt rare şi în general apar împreună cu sulfați ai metalelor, cum ar fi cuprul, zincul şi plumbul.

Cantități reduse de seleniu pot ajunge în sol sau apă prin acțiunea atmosferei asupra rocilor. Acesta este absorbit de plante şi se reîntoarce

apoi în aer unde va fi preluat de particulele fine de praf. Seleniul este produs de arderea cărbunelui sau a benzinei, rezultând dioxid de seleniu.

Comportamentul seleniului în mediu depinde puternic de interacţiunea sa cu alţi compuşi şi de condiţiile de mediu dintr-un anumit loc şi la un anumit moment.

1.2.12. Forme speciale de poluare

1.2.12.1. Substanţele radioactive

Radioactivitatea poate fi naturală şi artificială. Dintre elementele radioactive naturale, cele mai multe au fost observate ca provenind din elementele grele U şi Th, care nu au izotopi stabili de altfel. Dacă analizăm diagrama de stabilitate nucleară se constată că 83-Bi este ultimul element din tabelul lui Mendeleev, care are izotopi stabili, iar U şi Th formează o insulă de stabilitate. Între 83-Bi şi 92-U se găsesc deci 9 elemente care formează aşa-zisa strâmtoare a radioactivităţii (toate sunt radioactive, cu timpi de înjumătăţire mai mici decât ai uraniului $^{238}_{92}U$ sau $^{232}_{90}Th$. Aceşti nuclizi se dezintegrează prin emisie de radiaţii α şi β. Elementele radioactive din această parte a tabelului lui Mendeleev, se grupează în trei familii radioactive numite şi serii naturale ce cuprind şi studiul celor doi izotopi ai radonului, Rn-222 (numit radon) şi Rn-220 (numit impropriu thoron) care apar în seria de dezintegrare a uraniului şi thoriului. Izotopul Rn-219 care apare în familia actiniului are un timp de înjumătăţire foarte scurt şi nu contribuie semnificativ la radioactivitatea mediului.

Substanţele radioactive ajung în atmosferă ca urmare a unor incidente la centralele termonucleare, din experienţele nucleare, din utilizarea armelor nucleare, iar în ultimul timp din activităţile de neutralizare sau stocare a deşeurilor radioactive. Aceste substanţe ajunse în atmosferă se răspândesc pe suprafeţe mari, contribuind la majorarea fondului de radiaţii terestre. Deşi în mediu sunt transmise cantităţi nesemnificative din aceste substanţe, datorită faptului că pe lângă alte cauze, radiaţiile ionizante sunt responsabile de apariţia unor boli de care oamenii se tem în mod special, acest tip de poluare creează în rândul populaţiei o stare de panică. Prin efectul ionizant pe care-l produc aceste radiaţii ionizante afectează bioticul (majorează viteza de degradare a limfocitelor, generează boli maligne, produc mutaţii genetice) şi abioticul (modificări ale structurii chimice ale materialelor cu degradarea unor proprietăţi fizico-mecanice). Deoarece, în acest domeniu, nu s-au stabilit CMA-uri, pentru urmărirea variaţiei în timp a concentraţiilor substanţelor

radioactive în componentele mediului și pentru sesizarea unor creșteri semnificative este necesar să se cunoască valori tipice pentru zone mai largi, respectiv: concentrația radioactivă mai des întâlnită în atmosfera superioară în zone fără minereuri radioactive.

Radioactivitatea naturală a aerului este generată de descendenții de viață scurtă ai radioizotopilor Rn-ului (radonul și thoronul) și de radionuclizii proveniți din interacția radiației cosmice cu atmosfera.

Concentrația medie a radonului în aerul din sol este de $2\cdot10^{-10}$ Ci/l, în atmosferă deasupra uscatului de $1{,}2\cdot10^{-13}$-$5\cdot10^{-13}$ Ci/l, deasupra oceanelor de $1\cdot10^{-15}$ Ci/l, în afara centrelor populate este de $3\cdot10^{-14}$-$5\cdot10^{-13}$ Ci/l iar în atmosfera centrelor populate poate fi mai mare rezultând din materiale de construcție, din produșii de poluare, etc.

Concentrația thoronului în aer este în medie de $5\cdot10^{-14}$-$5\cdot10^{-15}$ Ci/l.

Produșii activi de dezintegrare a acestor gaze sunt formațiuni solide și de aceea se leagă cu particulele de pulberi din aer. Aceste pulberi sedimentează odată cu precipitațiile și pot produce o mărire a fondului radioactiv.

Există măsurări sistematice ale concentrațiilor acestor radionuclizi în atmosferă liberă (2-4 determinări pe zi) la toate stațiile aparținând RNSRM. Variațiile diurne și pe anotimpuri ale concentrațiilor măsurate au fost amplu comentate în publicațiile de specialitate. De asemenea, au fost puse în evidență corelații ale valorilor măsurate cu fenomenele meteorologice: vânt, presiune, temperatură, precipitații, ceață, etc.

Concentrațiile medii și dispersiile valorilor măsurate în atmosfera liberă sunt prezentate în tabelul 1.8.

Tabel 1.8

Concentrațiile descendenților de viață scurtă a radonului și thoronului în atmosfera liberă (Bq/m^3)

Radionuclid	**Minimă**	**Maximă**	**Medie**
Descendenții radonului	0.8	11.9	5.0
Descendenții thoronului	0.001	0.5	0.25

Concentrația medie a descendenților radonului (socotind o concentrație echivalentă de echilibru) pentru întreg Pământul este estimată de UNSCEAR la 4 Bq/m^3, iar cea a descendenților thoronului la 0.2 Bq/m^3.

Descendenții de viață scurtă ai radonului și thoronului sunt radionuclizi care se atașează la particulele de praf din atmosferă și pătrund în plămân, ducând la iradierea internă prin inhalare.

Valoarea medie a dozei în exterior, de 0.18 mSv este mai mare decât cea estimată de UNSCEAR pentru întreg Pământul (0.1 mSv). Omul modern îşi petrece cea mai mare parte a timpului în încăperi (între 60 şi 80% din timp). Datorită prezenţei în sol şi în materialele de construcţie a radionuclizilor din seriile naturale, radonul şi thoronul dispersează prin podele şi prin ziduri pătrunzând în interiorul încăperilor. Prin lipsa unei ventilări corespunzătoare aerul din încăperi are, de regulă, concentraţii ale acestor radionuclizi mult mai mari decât cel din exterior. Concentraţia medie a radonului, în interior, la noi în tară a fost apreciată la 45 Bq/m^3. S-a estimat un EDE anual intern datorat acesteia de 1.02 mSv. Însumând iradierea internă datorată descendenţilor radonului şi thoronului, în interiorul locuinţei şi în afara acesteia, rezultă un EDE total egal cu 1.2 mSv pe an. În mediul rural, valoarea estimată de RIR prin măsurări ale concentraţiilor descendenţilor este de 1.4 mSv pe an.

Radiaţiile ionizante dăunătoare organismului uman sunt cele emise de particulele α şi β sau radiaţiile γ şi x care determină mutaţii celulare ireversibile.

Pe baza cercetărilor efectuate până în prezent, OMS consideră că radonul şi produsele sale reziduale constituie cei mai periculoşi agenţi ionizanţi deoarece emit puternice radiaţii γ şi mari cantităţi de particule α şi β care ionizează până şi minusculele pulberi în suspensie din atmosferă într-un timp foarte scurt, dat fiind faptul că perioada lor de înjumătăţire este foarte mică. Concentraţia radonului poate atinge valori foarte mari în minele de uraniu slab ventilate, unde, prin inhalarea sa, determină rapida descompunere a ţesutului pulmonar de care ele aderă, favorizând dezvoltarea cancerului. De altfel, observaţiile clinice efectuate în câteva unităţi miniere din SUA, Canada şi Franţa au demonstrat relaţia directă dintre ratele expunerii radioactive şi incidenţa cancerului, dar au arătat că perioada latentă de dezvoltare a acestuia a fost mai lungă în cazul minerilor care au început să lucreze în acel mediu ionizat de la o vârstă mai tânără. În alte studii ulterioare, s-a arătat chiar că riscul expunerii radioactive la compuşii radonului este liniar în cazul dozelor mici, dar poate creşte în progresie geometrică dacă muncitorii expuşi sunt fumători deoarece tutunul ţigărilor pe care aceştia le consumă conţine între 0,1 şi 1,0 pC de Po^{210} care este un produs de dezintegrare al Rn^{222} şi care, prin particulele a pe care le emite, atacă ţesutul pleural, iniţiind formaţiuni tumorale care se vor dezvolta areal pe măsura expunerii propriu-zise; astfel încât se consideră că tutunul este iniţiatorul, iar radonul, promotorul cancerului pulmonar.

De altfel, cancerul pulmonar se poate dezvolta şi ca efect secundar al terapiei cu raze X utilizată pentru tratarea cancerului mamar; în acest caz, indicându-se o rată de creştere de trei ori a riscului expunerii radioactive.

1.2.12.2. Pesticidele

Sunt substanţe responsabile de numeroase şi grave dezechilibre ecologice. Sunt substanţe care prin compoziţie, doză sau condiţiile în care sunt administrate sunt capabile să distrugă dăunătorii culturilor, insectele, ierburile, rozătoarele, ciupercile, sporii. În cea mai mare parte sunt compuşi organici de sinteză. Insecticidele sunt substanţe toxice care distrug insectele dăunătoare din culturi. Din punct de vedere chimic sunt compuşi organocloruraţi, esteri fosforici şi carbamaţi. Dintre acestea fac parte:

• *insecticidele organoclorurate*, dintre care cele mai utilizate sunt:

- diclor-difenil-triclor-etan (D.D.T., Neocod, Detox) – este o substanţă foarte toxică, de aceea nu se foloseşte ca atare ci diluată cu talc sau dizolvată în diverşi solvenţi sub formă de aerosoli. Este o otravă liposolubilă care acţionează asupra sistemului nervos, producând paralizia şi moartea. Doza toxică pentru om variază între 250-50 mg/kg corp, iar limita de toleranţă a toxicului pe alimente este de 7 ppm.

- hexaclorciclohexanul (H.C.H., Gamexan, 666, Lindatox, Hexacloran etc.) – este o substanţă toxică, fără miros supărător. Acţionează prin contact şi ingestie, fiind foarte activ asupra sistemului nervos cu efect de paralizie şi moarte. Doza letală pentru om este de 200 mg/kg corp, iar limita admisă pe alimente este 2,5 ppm.

- aldrina (1,2,4,10,10-hexacloro, 1,4,4a,5,8a-hexahidro, 1,4,5,8-diendometilen-naftalen) – are miros plăcut de pin şi este un toxic al sistemului nervos.

• *insecticide organofosforice* - derivaţi organici ai acidului tiofosforic. Aceşti compuşi sunt asemănători gazelor de luptă obţinute, de altfel, în laboratoarele de cercetări pentru armele chimice. Sunt compuşi cu o anumită selectivitate în toxicitatea lor asupra insectelor, spre deosebire de compuşii organocloruraţi al căror spectru de acţiune este mult mai vast.

• *metilparationul* (dimetil paranitrofenil tiofosfatul). Este un toxic puternic, are miros de usturoi, doza letală fiind de 15 mg/kg corp. Acţiunea lui toxică specifică se explică prin transformarea chimică ce o suferă în unele organisme vii. Astfel, metilparationul are fie o transpoziţie tion-tiolică, în urma căreia se obţine tiol-paraoxon, fie o oxidare când se

transformă în paraoxon. Ambele substanţe rezultate produc letalitate, fiind mai toxice decât parationul însuşi.

• *carbamaţii* sunt esteri ai acidului N-metilcarbamic. Reprezintă la ora actuală principala categorie de insecticide utilizate în lume, fiind deosebit de eficiente şi specifice.

1.2.12.3. Erbicidele

Sunt utilizate pe scară largă, fiind concepute de toxicologi să distrugă vegetaţia, care împiedică dezvoltarea culturilor utile. Sunt biodegradabile şi au o toxicitate extrem de mică pentru om. În acest scop, sunt sintetizaţi compuşi din clasele: acizilor fenoxiacetici, triazinelor, piridinelor clorurate, iar cel mai utilizat erbicid cunoscut în prezent este pichloramul.

1.2.12.4. Fungicidele

Sunt substanţe organice sau anorganice care au proprietatea de a distruge sporii şi a împiedica dezvoltarea ciupercilor de pe seminţe şi culturi.

Din această categorie fac parte compuşi organomercurici, cum ar fi metoxietilmercurul, acetat de fenilmercur.

1.2.12.5. Raticidele

Sunt substanţe utilizate pentru distrugerea rozătoarelor. Dintre acestea fac parte: trioxidul de arsen, carbonatul şi clorura de bariu, fosfura de zinc care sunt de natură anorganică. Alte raticide cum sunt dicumarina şi warfarina nu sunt toxice faţă de om dar au o toxicitate foarte mare pentru rozătoare. Doza letală pentru om este de 4 g/kg corp.

Dispersia pesticidelor se face în funcţie de tipul de agroecosistem. S-a demonstrat că 50% din cantitate, în momentul aplicării, chiar şi în cazul celor puţin volatile trec direct în atmosferă. Această cantitate este antrenată de vânt (neatingând culturile) şi se va depune pe alte soluri, uneori în locuri îndepărtate de zonele tratate (4000 km).

1.2.12.6. Detergenţii

Substanţa de bază a detergenţilor este de natură tensioactivă (anionică, cationică sau neionică), la care se adaugă şi substanţe aditive (parfumuri, agenţi de albire, enzime) a căror toxicitate nu este neglijabilă pentru vieţuitoarele acvatice. Cei mai utilizaţi sunt detergenţii anionici fiind mai puţin toxici. Aceştia sunt compuşi de tipul alchil benzen

sulfonaţilor: tetrapropilen, benzen, sulfonat de sodiu (T.B.S.), nebiodegradabili şi alchilsulfonat liniar (L.A.S.), biodegradabil 99%.

Detergenţii neionici (monolauratul de polietilenglicol) sunt în medie de 2 ori mai toxici decât cei anionici. Cei cationici (clorura de benzilmetildietanolamoniu) sunt cei mai toxici dintre detergenţi.

1.2.12.7. Microorganismele

Atmosfera, deşi nu dispune de o microfloră proprie are permanent microorganisme reprezentate de virusuri, bacterii, fungii etc. Acestea joacă un rol important în procesele biologice (fermentaţii, biodegradarea unor substanţe), fiind în majoritatea cazurilor factori alergogeni.

Microorganismele nu se găsesc în aer sub formă de corpi microbieni izolaţi, acestea fiind înglobate sau aderente la particulele de praf, fum sau vapori de apă, existând în aer sub trei forme: picături de secreţie, nuclei de picături şi praf bacterian. Picăturile de secreţie se produc prin tuse, strănut, vorbire fiind proiectate până la o distanţă maximă de 5 m, fiind de origine nazală, bucofaringiană sau bronşică. Au dimensiuni foarte mari şi se sedimentează rapid. Nucleul de picături rezultă odată cu picăturile de secreţie, având însă dimensiuni mai mici şi o stabilitate mai mare în aer. Praful bacterian este constituit din particulele de praf la care aderă microorganismele. Prin uscare se transformă în pulberi. În general în aerul atmosferic, persistenţa germenilor este limitată datorită absenţei substratului nutritiv, a deshidratării lor sub acţiunea căldurii, a razelor ultraviolete şi a denaturării unor sisteme enzimatice care intervin în procesul respirator. Cunoaşterea acestor detalii este importantă în activitatea de profilaxie în scopul prevenirii şi combaterii bolilor ce se transmit prin nuclei de picături şi praf bacterian.

1.3. Acţiunea poluării aerului asupra sănătăţii populaţiei

Poluarea atmosferei se defineşte ca: prezenţa în atmosferă a unor substanţe care în funcţie de natură, concentraţie şi timp de acţiune afectează sănătatea, generează disconfort şi/sau alterează mediul. Din definiţie reiese că se au în vedere atât unii dintre constituenţii normali ai aerului care pot fi consideraţi poluanţi în cazul în care se găsesc în alte concentraţii decât cele normale, cât şi alte substanţe în afara constituenţilor normali ai aerului.

Acţiunea factorilor de mediu asupra organismului uman şi sănătăţii populaţiei poate îmbrăca mai multe forme. Astfel niveluri foarte ridicate sau de mare intensitate dau naştere la acţiune acută sau imediată în care reacţiile organismului apar rapid.

Cel mai frecvent acţiunea factorilor de mediu se desfăşoară la

niveluri de intensitate redusă, ceea ce determină o acțiune cronică sau de lungă durată, ce necesită perioade lungi de timp pentru a produce în starea de sănătate modificări decelabile și uneori poate scăpa și vigilenței cadrelor sanitare.

În fine, acțiunea factorilor de mediu poate să se exercite nu asupra populației expuse, ci asupra descendenților acesteia determinând fie mutații ereditare transmisibile, fie malformații congenitale.

În cursul unui act respirator, omul în repaus trece prin plămâni o cantitate de 500 cm^3 de aer, volum care crește mult în cazul efectuării unui efort fizic, fiind direct proporțional cu acest efort. În 24 ore, în medie, omul respiră circa 15-25 m^3 de aer. Luând comparativ cu consumul de alimente și apă, în timp de 24 ore, omul inhalează în medie 15 kg de aer în timp ce consumul de apă nu depășește de obicei 2,5 kg, iar cel de alimente 1,5 kg. Rezultă din aceste date importanța pentru sănătate a compoziției aerului atmosferic, la care se adaugă și faptul că bariera pulmonară reține numai în mică măsură substanțele pătrunse până la nivelul alveolei, odată cu aerul inspirat.

Din punct de vedere al igienei, aerul influențează sănătatea atât prin compoziția sa chimică, cât și prin proprietățile sale fizice (temperatură, umiditate, curent de aer, radiații, presiune).

În ceea ce privește compoziția chimică distingem influența exercitată asupra sănătății de variații în concentrația componenților normali, cât și acțiunea pe care o exercită prezența în aer a unor compuși străini.

Efectele directe sunt reprezentate de modificările care apar în starea de sănătate a populației ca urmare a expunerii la agenți poluanți. Aceste modificări se pot traduce în ordinea gravității prin: creșterea mortalității, creșterea morbidității, apariția unor simptome sau modificării fiziopatologice, apariția unor modificări fiziologice directe și/sau încărcarea organismului cu agentul sau agenții poluanți.

Efectele de lungă durată sunt caracterizate prin apariția unor fenomene patologice în urma expunerii prelungite la poluanții atmosferici. Aceste efecte pot fi rezultatul acumulării poluanților în organism, în situația poluanților cumulativi (Pb, F etc.), până când încărcarea atinge pragul toxic. De asemenea modificările patologice pot fi determinate de impactul repetat al agentului nociv asupra anumitor organe sau sisteme. Efectele de lungă durată apar după intervale lungi de timp de expunere care pot fi de ani sau chiar de zeci de ani. Manifestările patologice pot îmbrăca aspecte specifice poluanților (intoxicații cronice, fenomene alergice, efecte carcinogene, mutagene și teratogene sau pot fi caracterizate prin apariția unor îmbolnăviri cu etiologie multiplă, în care poluanții să reprezinte unul

dintre agenţii etiologici determinanţi sau agravanţi (boli respiratorii acute şi cronice, anemii etc.).

Dintre principalii poluanţi atmosferici cu efecte negative asupra sănătăţii omului enumerăm:

Poluanţii iritanţi realizează efecte iritative asupra mucoasei oculare şi îndeosebi asupra aparatului respirator. În această grupă intră pulberile netoxice, precum şi o sumă de gaze şi vapori ca bioxidul de sulf, bioxidul de azot, ozonul şi substanţele oxidante, clorul, amoniacul etc. Poluarea iritantă constituie cea mai răspândită dintre tipurile de poluare, rezultând în primul rând din procesele de ardere a combustibilului, dar şi din celelalte surse de poluări.

Poluanţii fibrozanţi produc modificări fibroase la nivelul aparatului respirator.

Printre cei mai răspândiţi sunt bioxidul de siliciu, azbestul, şi oxizii de fier, la care se adaugă compuşii de cobalt, bariu etc. Sunt mult mai agresivi în mediul industrial unde determină îmbolnăviri specifice care sunt excepţionale în condiţii de poluare a aerului. Totuşi poluarea intensă cu pulberi poate duce la modificări fibroase pulmonare.

Poluanţii toxici asfixianţi sunt cei care împiedică asigurarea cu oxigen a ţesuturilor organismului. Dintre poluanţii atmosferici cu efect asfixiant cel mai important este oxidul de carbon, care formează eu hemoglobina un compus relativ stabil (carboxihemoglobina) şi impiedică astfel oxigenarea sângelui şi transportul de oxigen către ţesuturi. În funcţie de concentraţia din aer şi timpul de expunere se realizează o anumită proporţie de carboxibemoglobină care depăşeşte 60% din hemoglobina totală. Intoxicaţia acută este relativ rară, apărând practic numai în spaţii închise în prezenţa unor surse importante de CO (în încăperi în care sistemele de încălzit funcţionează defectuos, garaje, pasajele subterane pentru autovehicule etc.).

Poluanţii toxici sistemici de tipul metalelor grele îşi exercită acţiunea asupra diferitelor organe şi sisteme ale organismului uman, efectul fiind specific substanţei în cauză. Răspândirea lor în mediu este din ce în ce mai mare şi foarte important este faptul că se cumulează în mediu şi organismul uman cu posibilitatea de a produce în mod insidios alterări patologice grave.

Poluanţii alergenici din atmosferă sunt cunoscuţi de multă vreme. Îndeosebi este cazul poluanţilor naturali (polen, fungi, insecte) precum çi a prafului din casă, responsabili de un număr foarte mare de alergii respiratorii sau cutanate. Pe lângă acestea se adaugă poluanţii proveniţi din surse artificiale - în special industriale - care pot emite în atmosferă o sumă

de alergeni compleți sau incompleți. Pe primul loc din acest punct de vedere, se găsește industria chimică (industria maselor plastice, industria farmaceutică, fabricile de insecticide etc.). Sunt semnalate și situații ca apariția unor fenomene alergice în masă, ca cel de la New Orleans din 1958 în care alergenul a fost identificat în praful provenit de la deșeuri industriale depuse în halde.

Poluanți cancerigeni. Există foarte multe dificultăți în estimarea rolului poluanților atmosferici ca factori etiologici ai cancerului. Totuși creșterea frecvenței cancerului îndeosebi în mediul urban, a impus luarea în considerare și a poluanților atmosferici ca agenți cauzali posibili, cu atât mai mult cu cât în zonele poluate au fost identificate în aer substanțe cert carcinogene. Putem clasifica substanțele carcinogene prezente în aer în substanțe organice și substanțe anorganice. Acestea prezintă un mecanism de acțiune insuficient descifrat. Există însă suficiente elemente de certitudine pentru unii dintre ei pentru a-i considera substanțe cu pericol mare pentru sănătate, substanțe fără prag (care în orice cantitate sunt pericol cancerigen). În cazul poluării aerului, aparatul respirator este primul (dar nu singurul) care este afectat.

Factorii de mediu intervin atât ca agenți etiologici, cât și ca factori determinanți sau favorizanți ai apariției puseurilor evolutive.

Dintre poluanții organici cancerigeni din aer, cei mai răspândiți sunt hidrocarburile policiclice aromatice ca benzopiren, benzotracen, benzofluoranten etc. Cei mai răspândit este benzoopirenul, provenind din procese de combustie atât fixe cât și mobile. Acesta ia naștere în timpul arderii, se volatilizează la temperatura ridicată și condensează rapid pe elementele în suspensie. Substanța cancerigenă este cunoscută de multă vreme, iar prezența în aer indică un risc crescut de cancer pulmonar. Efecte cancerigene se atribuie și insecticidelor organoclorurate precum și unor monomeri folosiți la fabricarea maselor plastice.

Mai sunt incriminați ca agenți cancerigeni dibenzacridina, epoxizii, precum și nitrosaminele, în aer putând fi prezenți precursorii acestora (nitriții și aminele secundare).

Dintre poluanții cancerigeni anorganici menționăm azbestul, arsenul, cromul, cobaltul, beriliul, nichelul și seleniul. Mai frecvent întâlnită în mediul industrial, prezența lor în aer a fost semnalată și în zonele din apropierea industriilor.

Un aspect deosebit îl prezintă azbestul, mai periculos decât se presupunea cu câțiva ani în urmă și a cărui prezență a fost demonstrată atât în atmosfera urbană cât și în plămânii (corpi azbestizici pulmonari) unui procent apreciabil din populația urbană neexpusă profesional.

1.4. Legislaţie privind protecţia aerului

Evoluţia istorică a legislaţiei a urmat progresele tehnico-ştiinţifice şi sociale, începând cu măsurile empirice contra emanaţiilor de fum, pulberi, gaze, vapori până la fundamentarea ştiinţifică a concentraţiilor maxime admisibile (CMA).

Preocuparea pentru protecţia mediului şi protecţia muncii a necesitat de foarte mult timp introducerea unor măsuri de ordin legislativ, începând cu anul 1972, când a fost dat Ordinul 710 de către Ministerul Sănătăţii şi Ministerul Muncii, care conţine CMA-urile pentru 35 de poluanţi. S-au adus apoi îmbunătăţiri şi completări. Din anul 1973, a funcţionat Legea nr. 9 a Protecţiei mediului, lege care nu a ţinut însă seama de nivelul tehnologic al ţării ceea ce a făcut imposibilă respectarea ei. Aceasta a fost completată ulterior cu Legea apelor din 1974 şi cu Ordinul 247 privind Contaminarea radioactivă. După proiectul de lege privind protecţia mediului din februarie 1991, a fost elaborată Legea protecţiei mediului 137/1995, ce ţine seama de principiile, convenţiile şi acordurile internaţionale adoptate de organismele de specialitate ale O.N.U. şi C.C.E., precum şi de legislaţia naţională dintr-o serie de state ca: Elveţia, Suedia, Rusia, Anglia, Germania, Spania, S.U.A.

Această lege conţine reglementări privind evaluarea poluării mediului pentru diferiţi factori de mediu, prin proceduri şi norme tehnice, în vederea identificării prejudiciilor aduse mediului, în scopul stabilirii responsabilităţilor, pentru remedierea acestora fiind definiţi unii termeni utili printre care:

- impact de mediu – modificarea negativă considerabilă a caracteristicilor fizice, chimice şi structurale ale elementelor şi factorilor de mediu naturali; diminuarea diversităţii biologice; modificarea negativă considerabilă a productivităţii ecosistemelor naturale şi antropizate; deteriorarea echilibrului ecologic, reducerea considerabilă a calităţii vieţii sau deteriorarea structurilor antropizate, cauzată în principal, de poluarea apelor, a aerului şi a solului, supraexploatarea resurselor naturale; gestionarea, folosirea sau planificarea teritorială necorespunzătoare; un astfel de impact poate fi identificat în prezent sau poate avea o probabilitate de manifestare în viitor, considerată inacceptabilă de către autorităţile competente,
- evaluarea riscului – analiza probabilităţii şi gravităţii principalelor componente ale unui impact asupra mediului,
- prag de alertă – concentraţiile de poluanţi în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, care au rolul de a avertiza autorităţile competente asupra

unui impact potenţial asupra mediului şi care determină declanşarea unei monitorizări suplimentare şi/sau reducerea concentraţiilor de poluanţi din emisii/evacuări,

- prag de intervenţie – concentraţiile de poluanţi în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, la care autorităţile competente vor dispune executarea studiilor de evaluare a impactului şi reducerea concentraţiilor de poluanţi în emisii/evacuări,
- autoritate competentă – autoritate de mediu, de ape, de sănătate sau altă autoritate împuternicită potrivit competenţelor legale să execute controlul reglementărilor în vigoare privind protecţia aerului, apelor, solului şi ecosistemelor acvatice sau terestre.

Dispoziţiile la pragurile de alertă – sunt următoarele:

- avertizează autorităţile competente asupra existenţei, într-o anumită situaţie, a unei surse potenţiale în aer, apă sau sol,
- autorităţile competente dispun de o monitorizare suplimentară, asigurată de titularii activităţilor potenţial responsabile de poluare, fie prin sisteme proprii, fie prin sisteme specializate,
- autorităţile competente vor urmări introducerea unor măsuri de reducere a concentraţiilor de poluanţi din emisii/evacuări.

Dispoziţiile la pragurile de intervenţie, pentru autorităţile competente, sunt:

- apreciază oportunitatea şi solicită, dacă este necesară executarea studiilor de evaluare a riscului,
- investighează consecinţele poluării asupra mediului,
- impun reducerea poluării, astfel încât concentraţiile de poluanţi în emisari/evacuări să scadă la valorile prevăzute de reglementările în vigoare.

Poluanţii fizici

Radiaţiile ionizante

Este recomandată populaţiei doza limită, nesemnificativă genetic, de 5 razi/30 de ani (166 mrazi/an), considerându-se că majoritatea oamenilor au copii înainte de această vârstă.

Radiaţiile ultraviolete

Măsurile de protecţie contra efectelor radiaţiilor U.V. implică, mai întâi, adaptarea unei discipline în viaţa personală evitând, de exemplu, expunerile exagerate la Soare.

Normele limită de expunere profesională la radiaţiile U.V., recomandate la American Conference of Governmental Industrial

Hygienists (A.C.G.I.H.), cuprind valori diferite conform lungimii de undă şi duratei de expunere (tabelul 1.9).

Tabelul 1.9

Limitele propuse pentru expunerea profesională la radiaţii U.V., 8 ore/zi

λ (μm)1	0.20	0.21	0.22	0.23	0.254	0.27	0.29	0.30	0.31	0.32
E mJ/cm^2	100	40	25	16	6	3	4.7	10	200	1000

- *Micro-undele*

Pentru lucrătorii expuşi continuu, limitele, stabilite de diferite ţări, sunt cuprinse între 0,01 şi 10 mW/cm^2, în timp ce pentru populaţie între 0,001 şi 10 mW/cm^2.

Ultrasunetele

Valorile limită ale nivelului intensităţii de presiune acustică (L) la care lucrătorii pot fi expuşi zilnic, fără să sufere efecte nocive, recomandate de A.C.G.I.H., sunt date în tabelul 1.10.

Cum domeniul de concentraţii al poluanţilor este foarte diferit pentru mediul înconjurător şi mediul de muncă, rezultă că şi aparatura de determinare este adecvată domeniului.

Tabelul 1.10

Limitele admisibile de expunere la ultrasunete

Frecvenţa (KHz)	10	12.5	16	20	25	31.5	40	50
Nivelul L (dB)	80	80	80	105	110	115	115	115

O primă etapă, în perfecţionarea legislaţiei de protecţie a atmosferei, a fost stabilirea unor limite de concentraţii pentru substanţele nocive, ce se elimină în atmosferă, pe diferite ramuri de întreprinderi (surse). Metoda limitării emisiei s-a dovedit foarte eficace, deoarece pe măsura progresului tehnic, normele de emisie sunt micşorate, iar întreprinderile obligate să adopte perfecţionările tehnice sau de epurare.

Astfel, în Germania, Asociaţia Inginerilor Germani a stabilit limitele de emisii pentru peste 40 de tipuri de secţii industriale, de exemplu:

- oxizii de azot, evacuaţi în uzinele de acid azotic, exprimaţi în NO, nu trebuie să depăşească în gazele finale nediluate 4 g/Nm^3, pentru instalaţiile la presiune atmosferică şi 3 g/Nm^3, pentru instalaţiile cu suprapresiune,

- clorul, din gazele de evacuare ale fabricilor de electroliză a NaCl, cu catod de mercur, nu trebuie să depăşească 1 V.p.m. (3 mg/Nm^3),

- plumbul să nu depăşească următoarele valori – la cuptoarele cu cuvă 0,4 g/Nm^3, la rafinare 0,2 g/Nm^3, la furnale cu resorbţie 0,4 g/Nm^3, la furnale cu stative 0,2 g/Nm^3,

- SO_2 evacuat pe coşurile înalte să nu depăşească 100 kg/h - la coşurile de 75 m şi 1000 kg/h – la cele de 90 m.

Statul California a stabilit standarde de emisie pentru gazele de eşapament, exprimate în proporţii volumice, la 1,5% CO şi 27,5 V.p.m. HC (exprimate în hexan).

Cantitatea de particule solide evacuate pe coş, în marea majoritate a ţărilor este normată la 150 - 200 mg/Nm^3.

În unele ţări legislaţia prevede limite la conţinutul de impurităţi din combustibil (cenuşă, materii volatile, sulf).

O altă serie de reglementări se stabilesc prin măsuri administrative, adecvate condiţiilor locale, ce acţionează prin regulamente şi legi ca, de exemplu, limitarea producerii şi introducerii în comerţ a instalaţiilor de ardere. În S.U.A., Anglia, producătorii au obligativitatea de a avea autorizaţie sanitară.

Limitele de concentraţii se pot norma şi prin convenţii între state (convenţia între S.U.A. şi Canada, în urma unor litigii de graniţă). Astfel, se interzice emisia de SO_2 într-o cantitate capabilă să provoace într-un punct stabilit, de pe teritoriul celeilalte ţări, o concentraţie ce depăşeşte 0,78 $mg/m^3/h$ în anotimpul de creştere a plantelor şi de 1,3 $mg/m^3/h$ în celelalte anotimpuri.

Zonele de protecţie sanitară se fixează la distanţe variabile de surse (50 -1000 m), cu posibilitatea de a se mări când condiţiile topografice sunt defavorabile autopurificării. Cea mai mare zonă de protecţie sanitară este stabilită pentru reactoarele şi centralele nucleare, turnătoriile de metale neferoase (în special de Pb) şi fabricile de ciment.

Riscul de îmbolnăvire al oamenilor este interpretat diferit în alte ţări. Astfel, nivelurile nocive sunt apreciate fie prin uşoare modificări fiziologice, fie prin manifestarea unei boli. De aceea nivelurile nocive sunt de trei grade crescânde: nefavorabil (adverse), serios sau grav (serious) şi de alertă sau pericol (emergency).

După posibilităţile materiale, nivelul tehnologic şi exigenţele fiecărei ţări, nivelurile de concentraţii maxime admisibile sunt diferite.

Astfel, în statul California nivelurile sunt fixate după efectele nocive ce duc la îmbolnăvire, de aceea, ele sunt impuse, prin lege şi riguros respectate.

Din contră, în alte țări, CMA.-urile sunt stabilite pe nivelurile nefavorabile, ce au la bază criterii fiziologice, urmărindu-se evitarea oricărei tulburări sau reacții inadecvate a funcțiilor organismului, în aceste țări se consideră că omului, ca specie biologică, trebuie să i se asigure condițiile de mediu cele mai bune pentru desfășurarea, în condiții normale, a proceselor sale vitale. Modificarea funcțiilor organismului scade capacitatea de munca, favorizează oboseala, împiedică refacerea organismului, scade capacitatea organismului la infecții, întârzie reacțiile de apărare.

Din păcate, aceste niveluri, extrem de severe, nu pot fi respectate, mai ales pentru stadiul tehnologic al acestor țări. În majoritatea statelor industriale nivelurile s-au reactualizat treptat, în conformitate cu progresul tehnic, aceasta necesitând cheltuieli suplimentare, dar care uneori pot fi recuperate odată cu bunurile materiale și cu ridicarea nivelului de sănătate al oamenilor.

Normele ar trebui să se refere la toate substanțele poluante și la toate duratele de acțiune – de la câteva minute la mai mulți ani. Realizarea unui astfel de deziderat se va efectua cu timpul, pentru că acțiunea nocivă este dependentă și de complexitatea realității (matricea) în care se manifestă:

- sensibilitatea variază de la un individ la altul, iar a omului diferă de cea a animalelor,
- acțiunea mai multor substanțe deodată sau succesiv,
- influența factorilor de mediu în atenuarea sau agravarea efectelor.

Poluanții chimici

Actualmente sunt stocate date asupra a 100 000 de poluanți chimici iar igiena muncii are standardizate 600 substanțe, ce au CMA-urile cuprinse între 1 și 10000 mg/m^3.

CMA-urile sunt diferite pentru mediul înconjurător și pentru mediul de muncă, avându-se în vedere că:

- în mediul înconjurător trăiesc și copii, bătrâni, timp de 24 ore din 24, de aceea CMA-urile sunt mai mici;
- în mediul de muncă își desfășoară activitatea numai oameni apți de muncă, timp de 8 ore iar restul de 16 ore din 24 își refac organismul, de aceea CMA-urile sunt mai mari, comparativ cu primele (Tabelul 1.11).

Tabelul 1.11

Comparaţie între protecţia mediului si protecţia muncii

	Protecţia mediului	Protecţia muncii
Obiectul	Poluarea mediului Coroziunea metalelor	Îmbolnăviri şi accidente profesionale
Legislaţia	Legea protecţiei mediului	Legea muncii
Reglementări operative	Standarde	Norme de protecţia muncii
Coordonare organizatorică	Ministerul apelor, pădurilor şi protecţiei mediului	Ministerul muncii şi protecţiei sociale
Control	Centrele de medicină preventivă ale Ministerului Sănătăţii	

Pentru primele este făcută o diferenţă între CMA-urile pentru termen scurt (30 minute) şi termen lung (24h, lună, an), iar pentru mediul de muncă în CMA-uri de medie şi de vârf. O comparaţie între obiectul şi reglementările protecţiei mediului şi protecţiei muncii este dată în tabelul 1.10. Supravegherea calităţii aerului şi a efectelor sale, asupra sănătăţii şi asupra mediului, face obiectul, de exemplu, în Franţa, decretului Nr. 98-360 din 6 mai 1998; indicii lui cantitativi de calitate sunt daţi în tabelul 1.16. Valorile din tabelul 1.16 au fost selecţionate din Normele Uniunii Europene, Recomandările O.M.S. şi ale Consiliului superior de igienă publică din Franţa. În tabelele 1.12-1.17 sunt redaţi indicatorii de calitate ai aerului.

Tabel 1.12

Indici de calitate ai aerului

Poluantul	Criteriul	Valoarea $\mu g/m^3$ aer	Modul de calcul
NO_2	Valoare ghid	50	i_{50}
		135	i_{98}
	Valoare limită	200	i_{98}
	Prag de alertă	400	Media orară
SO_2	Valoare limită	80	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în suspensie >40
		120	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în suspensie <40
		130,	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în

		iarna	suspensie >60
		180, iarna	i_{50} pentru un i_{50} al particulelor în suspensie <60
		250	i_{98} pentru un i_{98} al particulelor în suspensie >150
		350	i_{98} pentru un i_{98} al particulelor în suspensie <150
	Valoare ghid	40-60	Media anuală a valorilor zilnice
		100-150	Media zilnică a valorilor orare
	Prag de alertă	600	Media orară
Partic. în suspensie Partic. fine	Valoare ghid	40-60	Media anuală a valorilor zilnice
		100-150	Media zilnică a valorilor orare
		30	Media anuală, particule fine, $\Phi \leq 10\ \mu m$
	Valoare limită	80	i_{50}
		130, iarna	i_{50}
		250	i_{98}
Pb	Valoare ghid	0,5	Media anuală a valorilor zilnice
	Valoare limită	2,0	Media anuală a valorilor zilnice
CO	Valoare limită	10 mg/m^3	Media pe 8 ore
Benzen	Valoare limită	2	Media anuală a valorilor zilnice
O_3	Prag vegetaţie	65	Media zilnică a valorilor orare
	Prag sănătate	110	Media pe 8 ore
	Prag vegetaţie	200	Media orară
	Prag alertă	360	Media pe oră

Tabel 1.13

Concentraţiile maxime admisibile ale câtorva poluanţi atmosferici, din zonele protejate, stabilite de unele ţări

Nr.	Poluantul	Exprimat în	Concentraţia maximă admisibilă				
			Scurtă durată (zilnică)		Lungă durată (zilnică)		Ţara
			mg/m^3	ppm	mg/m^3	ppm	
1.	Acetat de amil		90	1,5	30	5	Germania
			0,1	0,019			Rusia
2.	Acetat de butil		75	25	25	5	Germania

			0,1	0,021	0,1	0,021	Rusia
3.	Acetat de etil		225	60	75	20	Germania
			0,1	0,029	0,1	0,029	Rusia
4.	Acetat de metil		45	15	15	5	Germania
			0,07	0,023	0,07	0,023	Rusia
5.	Acetat de vinil		60	15	20	5	Germania
			0,2	0,06	0,2	0,06	Rusia
6.	Acetofenonă		0,003	0,0006	0,003	0,0006	Rusia
7.	Acetonă		0,35	0,15	0,35	0,15	Rusia
8.	Acid acetic		0,2		0,08		Rusia
9.	Acid azotic		2,6	1,0	1,3	0,5	Germania
		HNO^3	0,4	0,15			Rusia
		H^+	0,01				Cehia
		H^+	0,006		0,006		Rusia
			0,4		0,4		România
10.	Acid butiric		0,015	0,004	0,1	0,003	Rusia
11.	Acid clorhidric	H^+				0,01	Cehia
		HCl	0,2	0,15		0,006	Rusia
		HCl	1,4	1,0	0,7	0,5	Germania
			0,3		0,1		România, SR 10943-89
12.	Acid sulfuric	H_2SO_4	0,3		0,1		Rusia
			0,03		0,004	-1 an	Missouri
			0,012		0,004		Montana
					0,1		New York
			0,15		0,05		Polonia
		H^+	0,1				Cehia
			0,03		0,012		Romåna SR 11194-79
13.	Acroleină		0,3	0,12	0,1	0,04	Rusia
			0,03		0,01		România SR 11331-79
14.	Aldehide	Acetică	0,01	0,005			Rusia
		HCHO	0,035		0,012		România SR
15.	Amoniac		0,3	0,42	0,1	0,14	Cehia
			3,5	5,0			Ontario
			0,2	0,28	0,2	0,28	Rusia
			0,3		0,1		România SR
16.	Anhidridă acetică		0,1	0,02			Rusia
17.	Anhidridă fosforică		0,15	0,026	0,05		Rusia
			0,30		0,1	0,0085	România
18.	Anilină		0,05	0,013	0,03	0,008	Rusia
			2,4	0,6	0,8	0,2	Germania
19.	Arsen şi compuşii lui				0,003		Cehia
		As			0,003		Rusia
					0,003		România

							SR 10931-77
20.	Benzen		2,4	0,75	0,8	0,25	Cehia
			1,5	0,5	0,8	0,25	Rusia
			10	3,0	3,0	1,0	Germania
			1,5		0,8		România
21.	Benzină		2,5	0,6	0,75	0,2	Polonia
			240	60	80	20	Germania
		C	5,0	1,25	1,5	0,38	Rusia
		petrol de bitum	0,05	0,01	0,05	0,01	Rusia
22.	Bioxid de sulf SO_2		1,3	0,5	0,26	0,1	Colorado
			2,6	1,0	0,26	0,1	Florida
			0,5	0,19	0,15	0,06	Cehia
			0,78	0,3-8h	0,52	0,2-3h	Japonia
			2,6	1,0	0,78	0,3-8h	Manitoba
			0,26	0,1	0,052	0,02-an	Missouri
			0,65	0,25	0,13	0,05-30 zile	Pensilvania
			0,65	0,25	0,13	0,05	Suedia
		1.03-31.10	0,75	0,3	0,5	0,2	Elveţia
			1,3	0,5	0,75	0,3	Elveţia
			0,5	0,19	0,15	0,058	Rusia
			0,75		0,25; 0,06-an		România SR 10194-75
23.	Oxizi de azot (NOx)	NO_2	0,45	0,25			California
			0,3	0,16	0,1	0,06	Cehia
			0,18	0,1			Colorado
			0,15	0,08	0,05	0,03	Polonia
			2,0	1,0	1,0	0,5	Germania
			0,085	0,045	0,085	0,045	Rusia
			0,3		0,1; 0,05-1 an		România SR 10329-75
24.	Beriliu		0,00001		0,00001		New York
					0,00001 – 24 h		Ontario, Texas
					0,0001 – 30 zile		Montana
25.	Butan		200	85			Rusia
26.	Cadmiu				0,00002		România
27.	Clor (Cl_2)		0,1	0,033	0,03	0,01	Cehia
			0,3	0,1			Ontario
			0,1	0,033	0,03	0,01	Rusia
			0,6	0,2	0,3	0,1	Germania
			0,1		0,03		România SR 10946-77
28.	Crom (VI)	CrO_3	0,0015		0,0015		Rusia
		CrO_3			0,0015		RomâniaSR

							11103-78
29.	Etanol		5,0	2,5	5,0	2,5	Rusia
			300	150	100	50	Germania
30.	Fenol		0,3	0,075	0,1	0,02	Cehia
			0,6	0,15	0,2	0,05	Germania
			0,01	0,0026	0,01	0,0026	Rusia
			0,1		0,03		România SR 11027-77
31.	Fluoruri		0,03		0,01		Cehia
		HF			0,007	0,001	Montana
		HF			0,007	0,001	New York rural
		HF			0,0013	0,002	New York urban
					0,0026	0,004	New York industrial
		HF			0,005	0,0007	Pensilvania
		F	0,03		0,01		Rusia
32.	Comp. anorg. cu F, ușor solubil	F	0,015		0,005 (0,0012 – 1 lună)		România SR 10330-75
33.	Comp. anorg. cu F, greu solubil	F			0,03		România SR 10330-75
34.	Funingine		0,15		0,05		România
35.	Furfural		0,25	0,06	0,08	0,02	Germania
			0,05	0,013	0,05	0,013	Rusia
			0,15		0,05		România
			0,15	0,1-1h			California
36.	Hidrogen		0,008	0,005	0,008	0,005	Cehia
			0,0075	0,05	0,045	0,03	Missouri
			0,15	0,1-1h	0,0075	0,005-24h	Pensilvania
			0,06	0,04	0,02	0,0013	Polonia
			0,3	0,2	0,15	0,1	Germania
			0,0081	0,005	0,008	0,005	Rusia
			0,015		0,008		România SR 10814-76
37.	Mangan (compuși)	Mn	0,03		0,01		Rusia
		MnO_2			0,01		Cehia
		Mn			0,01		România SR 10815-85
38.	Mercur	Hg			0,0003		Rusia
39.	Metanol		40	30	15	10	Germania
			1,0	0,75	0,5	0,38	Rusia
			1,0		0,5		România SR 11105-78
40.	Metilmercaptan		$9 \cdot 10^6$				Rusia
					$1 \cdot 10^5$		România

41.	Nitrobenzen		0,85	0,15	0,3	0,05	Germania
			0,008	0,001	0,008	0,001	Rusia
42.	Oxid de carbon		132	120-1h	33	30-8h	California
			6,0	5,4	1,0	0,9	Cehia
					16,5	15	New York
			5,5	5,0			Ontario
			3,0	2,7	0,5	0,45	Polonia
			3,0	2,7	1,0	0,9	Rusia
			6,0		2,0		România
43.	Oxidanţi	Cu KI	0,1-0,15		0,005-0,1		New York
		O_3	0,1		0,03		România SR 11010-78
44.	Particule în suspensie		0,1-2,0 (1h-10 min)		0,025-0,06 (1 an)		Colorado New York
			0,5		0,15		Cehia
			0,2		0,075		Polonia
		g/m^2	0,5		0,15	0,75-an	România SR 10813-76
45.	Particule sedimentabile	g/m^2	15*** (17-lună)		12*** (20-an)		România SR 10195-75
46.	Plumb				0,0007		România SR 10810-76
47.	Sulfaţi	H_2SO_4	0,03		0,01	lună	Pensilvania
48.	Sulfaţi în susp. şi aerosoli de H_2SO_4		0,012		0,004	an	Missouri
			0,03		0,012		România SR 11194-79
49.	Sulfura de carbon		0,03	0,01	0,01	0,0033	Cehia
			0,45	0,15			Ontario
			0,045	0,015	0,015	0,005	Polonia
			0,03	0,01	0,01	0,0033	Rusia
			0,03		0,005		România SR 11104-78
50.	Tricloretilenă		90	15	30	5	Germania
			4,0	0,67	1	0,17	Rusia
			4,0		1,0		România

Tabel 1.14

Limitele de emisie pentru pulberi, gaze şi vapori sub formă de substanţe anorganice (Ordinul 462/1993)

Pulberi

Poluantul – Denumire	Simbol	Debitul masic g/h	Concentraţia mg/m^3
Clasa 1		≥1	0,2
Cadmiu şi compuşii săi	Cd		
Mercur şi compuşii săi	Hg		
Taliu şi compuşii săi	Tl		
Clasa 2		≥5	1,0
Arsen şi compuşii săi, cu excepţia H_3As*	As		
Cobalt şi compuşii săi	Co		
Nichel şi compuşii săi	Ni		
Seleniu şi compuşii săi	Se		
Telur şi compuşii săi	Te		
Clasa 3		≥ 25	5
Antimoniu şi compuşii săi*	Sb		
Crom şi compuşii săi**			
Cianură	CN^-		
Cupru şi compuşii săi	Cu		
Staniu şi compuşii săi**	Sn		
Fluoruri sub formă de pulberi	F		
Mangan şi compuşii săi	Mn		
Paladiu şi compuşii săi	Pd		
Platină şi compuşii săi	Pt		
Plumb şi compuşii săi	Pb		
Particule de cuarţ (particule cristaline fine)	SiO_2		
Rhodiu şi compuşii săi	Rh		
Vanadiu şi compuşii săi	V		

* - când nu este considerat ca un compus cancerigen;

* - când nu este uşor solubil.

Pentru pulberile totale dacă debitul masic este ≥0,5 kg/h, emisiile de pulberi de toate categoriile nu trebuie să depăşească 50 mg/m^3, la o dimensiune a particulelor de ∅ ≥ 5 nm.

Cantitatea maximă admisibilă de pulberi sedimentabile ∅ ≥ 1000 nm este de 17 g/m^2 ·lună (SR 10195-75).

Gaze sau vapori

Poluantul	Debitul masic g/h	Concentraţia mg/m^3
Clasa 1	≥10	1,0
Clorură de cianogen		
Fosfogen		
Hidrogen arseniat		
Hidrogen fosforat		
Clasa 2	≥ 50	5,0
Acid cianhidric		
Brom, exprimat în HBr		
Clor		
Fluor şi compuşii săi, exprimat în HF		
Hidrogen sulfurat		
Clasa 3	≥ 300	30,0
Compuşii cloruraţi cu excepţia clorurii de cianogen şi a fosfogenului, exprimaţi în HCl		
Amoniac		
Clasa 4	≥5000	500
Oxizi de sulf, SO_x, exprimaţi în SO_2		
Oxizi de azot, NO_x, exprimaţi în NO_2		

Tabel 1.15

Limite de emisie pentru substanţe organice sub formă de pulberi, gaze şi vapori

Poluantul		**Debitul masic g/h**	**Concentraţia mg/m^3**
Denumire	**Simbol**		
Clasa 1		≥0,11	20
Acid acrilic	$C_3H_4O_2$		
Acid cloracetic	$C_2H_3ClO_2$		
Acid formic	CH_2O_2		
Acrilat de etil	$C_5H_8O_2$		
Acrilat de metil	$C_4H_6O_2$		

Aldehidă acetică	C_2H_4O		
Aldehidă maleică	$C_4H_2O_3$		
Anilină	C_6H_7N		
Bifenil	$C_{12}H_{10}$		
Cloroacetaldehidă	C_2H_3ClO		
Clorometan	CH_3Cl		
m-Clorotoluen	C_7H_7Cl		
Crezoli	C_7H_8O		
1,2 Dicloretan	$C_2H_4Cl_2$		
1,1 Dicloretilenă	$C_2H_2Cl_2$		
1,2 Diclorobenzen	$C_6H_4Cl_2$		
Diclorofenoli	$C_6H_4Cl_2O$		
Dietilamină	$C_4H_{11}N$		
1,4 Dioxan	$C_4H_8O_2$		
Etilamină	C_2H_7N		
Formaldehidă	CH_2O		
2,Furaldehidă	$C_5H_4O_2$		
Metilamină	CH_5N		
4,Metil *m*-fenilendiizocianat	$C_9H_6N_2O_2$		
Nitrobenzen	$C_6H_5NO_2$		
Nitrocrezoli	$C_7H_7NO_3$		
Nitrofenoli	$C_6H_5NO_3$		
Nitrotoluen	$C_7H_7NO_2$		
Fenol	C_6H_6O		
Piridină	C_5H_5N		
1,1,2,2, Tetracloretan	$C_2H_2Cl_4$		
Tetraclormetan	CCl_4		
Tetraetilplumb	$PB(C_2H_5)_4$		
Tioalcooli	RSH		
Tioeteri	RSR		
1,1,2, Tricloretan	$C_2H_3Cl_3$		
o-Toluidină	C_7H_9N		
Tricolometan	CH_3Cl		
Triclorofenoli	$C_6H_3OCl_3$		
Trietilamină	$C_6H_{15}N$		
Xilenoli, fără 2,4, Xilenol	$C_8H_{10}O$		
Clasa 2		$\geq 2,0$	100
Acetat de metil	$C_3H_6O_2$		
Acetat de vinil	$C_4H_6O_2$		

Acid acetic	$C_2H_4O_2$		
Acid propionic	$C_3H_6O_2$		
Acid furfurilic	$C_5H_6O_2$		
Aldehidă butirică			
Aldehidă propionică	C_3H_6O		
2-Butoxi etanol	$C_6H_{14}O_2$		
2-cloro-1,3 butadienă	C_4H_5Cl		
Clorobenzen	C_6H_5Cl		
2-Cloropropan	C_3H_7Cl		
Ciclohexanonă	$C_6H_{10}O$		
1,2-Dicloretan	$C_2H_4Cl_2$		
1,4-Diclobenzen	C_6HCl_2		
Di-(2-etilhexil)-ftalat	$C_{24}H_{38}O_4$		
2,6-Dimetilheptan-4-onă	$C_7H_{14}O$		
N,N-Dimetil foramidă	C_3H_7NO		
Disulfură de carbon	CS_2		
2-Etoxi etanol	$C_4H_{10}O_2$		
Etilbenzen	C_8H_{10}		
Formiat de metil	$C_2H_4O_2$		
2,2-Iminodietanol	$C_4H_{11}NO_2$		
Izopropenil benzen	C_9H_{10}		
Izopropil benzen	C_9H_{12}		
2-Metoxietanol	$C_3H_8O_2$		
Metil ciclohexanonă	$C_7H_{12}O$		
Metacrilat de metil	$C_2H_8O_2$		
Naftalină	$C_{10}H_8$		
Stiren	C_8H_8		
Tetracloretilenă	C_2Cl_4		
Tetrahidrofuran	C_4H_8O		
1,1,1,-Tricloretan	$C_2H_3Cl_3$		
Toluen	C_7H_8		
Tricloetilenă	C_2HCl_3		
Trimetil benzen	C_9H_{13}		
Xileni	C_8H_{10}		
2,4-Xilenol	$C_8H_{10}O$		
Clasa 3		$\geq 3{,}0$	150
Acetat de etil	$C_4H_8O_2$		
Acetat de butil	$C_6H_{12}O_2$		
Acetonă	C_3H_6O		

Alcani, fără metan	- - - -		
Alchene fără 1,3-Butadienă	- - - -		
Alchialcooli	- - - -		
Benzoat de metil	$C_8H_8O_2$		
2-Butadonă	C_4H_8O		
Cloretan	C_2H_5Cl		
1,2-Dicloetilenă	$C_2H_2Cl_2$		
Diclorometan	CH_2Cl_2		
Diclorodifluoro metan	CCl_2F_2		
Dietileter	$C_4H_{10}O$		
Eter dibutililc	$C_8H_{18}O$		
Eter diizopropilic	$C_6H_{14}O$		
Eter dimetilic	C_2H_6O		
Etilen glicol	$C_2H_6O_2$		
4-Hidroxi-4-metil-2-pentanonă	$C_2H_{12}O_2$		
4-Metil-2-pentanonă	$C_6H_{12}O$		
N-Metilpirolidonă	C_5H_9NO		
Pinenă	$C_{10}H_{16}$		
Tricolorofluoro metan	CCl_3F		

Tabel 1.16

Limite de emisie pentru substanţe cancerigene

Poluantul		**Debit. masic g/h**	**Concentr. mg/m^3**
Denumire	**Simbol**		
Clasa 1		≥0,5	0,1
Azbest în pulberi fine			
Benzo(a)piren	$C_{20}H_2O$		
Beriliu şi compuşii săi (sub formă respirabilă), exprimaţi în Be			
Dibenzeno(a,h)antracen	$C_{22}H_{14}$		
2-Naftilamină	$C_{10}H_9N$		
Clasa 2		≥5	10
Compuşi de Cr(VI), sub formă respirabilă: cromat de calciu, cromat de crom(III), cromat de stronţiu şi cromat de zinc (exprimaţi în Cr)	Cr		
Cobalt sub formă de pulberi sau aerosoli	Co		

respirabili de cobalt puţin solubile, exprimate în Co			
3,3-Diclorobenzidină	$C_{12}H_{10}N_2Cl_2$		
Etilen imină	C_2H_5N		
Nichel, sub formă de puberi sau aerosoli respirabili de nichel metalic, sulfură de nichel şi de minereuri sulfuroase, oxid de nichel şi carbonat de nichel, tetracarbonil de nichel, exprimate în Ni	Ni		
Sulfat de dimetil	$C_2H_6O_4S$		
Trioxid de arsen şi pentaoxid de arsen, acid arsenios şi sărurile sale, acid arsenic şi sărurile sale, sub formă respirabilă, exprimate în arsen.	As		
Clasa 3		≥25	5,0
Acrilonitril	C_3H_4N		
Benzen	C_6H_6		
1,3-Butadienă	C_4H_6		
1-Cloro-2,3-Epoxipropan	C_3H_5ClO		
Clorură de vinil	C_2H_3Cl		
1,2-Dibromo metan	$C_2H_4Br_2$		
1,2-Epoxipropan	C_3H_6O		
Epoxid de etilenă	C_2H_2O		
Hidrazină	H_4N_2		

Tabel 1.17

Criterii de calitate a aerului. Normele Uniunii Europene

Poluantul	Criteriul	Valoarea μg/m^3 aer	Modul de calcul
NO_2	Valoare ghid	50	i_{50}[**]
		135	i_{98}[**]
	Valoare limită	200	i_{98}
SO_2	Valoare limită	80	i_{50}
		130	i_{50}, pentru perioade de iarnă
		250[***]	i_{98}
	Valoare ghid	40-60	Media anuală
		100-150	Media zilnică
Partic. în suspensie	Valoare ghid	40-60	Media anuală a valorilor zilnice
		100-150	Media zilnică

	Valoare limită	80	i_{50}
		130	i_{50}, pentru perioada de iarnă
		250***	i_{98}
Pb	Valoare limită	2,0	Media anuală a valorilor zilnice
O_3	Prag vegetaţie	65	Media zilnică a valorilor orare
	Prag sănătate	110	Media pe 8 ore
	Prag. Inf. pop.	180	Media orară
	Prag vegetaţie	200	Media orară
	Prag alertă	360	Media pe oră

* - volumul de aer calculat la 293 K şi 101,3 kPa,

** - i_{50} (M) este valoarea elementului de rang k, calculată cu k=q-N, unde q este 0,5 (0,98), iar N este numărul de valori, crescătoare, măsurate ($x_1, x_2, \ldots, x_k, \ldots, X_{N-1}, x_N$); valoarea q·N este rotunjită la numărul întreg cel mai apropiat,

*** - valori ce nu trebuie să fie depăşite 3 zile consecutive.

Criterii de calitate a aerului. Recomandările O.M.S.

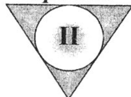
Poluantul	Unitatea	Media concentraţiilor pe		
		10-15 min	1 oră	An
SO_2	$\mu g/m^3$ aer	500	350	50
Particule	$\mu g/m^3$ aer			50
NO_x	$\mu g/m^3$ aer		400	
CO	$\mu g/m^3$ aer	100	30	
Pb	$\mu g/m^3$ aer			0,5-1,0
O_3	$\mu g/m^3$ aer		150-200	

Criterii de calitate a aerului.
Consiliul superior de igienă publică al Franţei

Poluantul	Criteriul	Valoarea $\mu g/m^3$ aer	Modul de calcul
Particule	Obiectiv de calitate	30	Media anuală a valorilor zilnice
	Prag de precauţie	80	Media zilnică a valorilor orare pentru 2 puncte de măsură (captori)
	Prag de alertă	125	Media zilnică a valorilor orare pentru 2 puncte de măsură (captori)
NO_2	Obiectiv de calitate	50	Media anuală a valorilor zilnice

	Prag de precauţie	200	Media orară pentru 2 puncte de măsură (captori)
	Prag de alertă	400	Media orară pentru 2 puncte de măsură (captori)

Capitolul



SURSE DE POLUARE ŞI POLUANŢI AI APEI

2. Noţiuni privind poluarea apelor

Apa constituie una din sursele naturale cele mai importante ale României. Apa este substanţa cu cea mai mare stabilitate în mediul natural al Terrei, este un solvent ideal şi constituie locul de naştere al vieţii, locul de conservare al acesteia.

Apa este un factor important în echilibrele ecologice, iar poluarea acesteia este o problemă actuală, cu consecinţe mai mult sau mai puţin grave asupra populaţiei.

Din punct de vedere fizico-chimic, în natură nu există „ape pure", ele conţinând întotdeauna diferite substanţe. De obicei, se spune că o apă este impurificată, murdară sau poluată atunci când şi-a modificat anumite caracteristici naturale ce pot fi percepute cu ajutorul simţurilor, de exemplu când a devenit tulbure sau când a căpătat o anumită culoare, un anumit gust sau miros. Tot impurificată este însă şi atunci când conţine substanţe nocive, chiar dacă apa este limpede, incoloră şi fără un gust sau miros caracteristic, iar într-un sens mai larg şi atunci când şi-a schimbat condiţiile termice normale sau cele biologice prin încărcarea neobişnuită cu bacterii sau alte microorganisme. Alături de termenii arătaţi se mai folosesc expresiile de *apă contaminată, intoxicată* sau *otrăvită* care se referă la impurificări prin bacterii patogene sau substanţe toxice, impurificări care prezintă un pericol direct pentru viaţa omului.

Apele naturale de suprafaţă posedă o stabilitate relativă a condiţiilor lor fizico-chimice şi biologice, prezentând o stare de echilibru dinamic. Când însă condiţiile de mediu dintr-o apă suferă modificări de mai mare intensitate şi care se menţin pe o durată oarecare de timp, ele se răsfrâng asupra organismelor ce o populează, producându-se tulburări ale acestui echilibru.

Prin poluare se poate înţelege, în sens mai larg, perturbarea echilibrului biologic dintr-un ecosistem ca urmare a modificărilor

intervenite în condiţiile fizice şi chimice ale apei. Din acest punct de vedere cunoaştem: *o poluare naturală* – când modificările se produc fără intervenţia omului şi *o poluare propriu-zisă*, numită şi *artificială* sau *umană* – când are loc ca urmare a activităţii comunităţilor omeneşti. De aceea, în practica de protecţie a apei, în normarea condiţiilor de calitate ale acesteia, se are în vedere numai acest din urmă aspect, adică modificările produse prin activitatea omului.

Când definim acest fenomen, trebuie să luăm în calcul nu numai cauza, ci şi consecinţele. Majoritatea autorilor sunt de părere că o apă trebuie considerată *poluată* numai atunci când anumite folosinţe ale acesteia sunt afectate într-o formă sau alta.

În legislaţia engleză, poluarea este definită ca *„introducerea în apă a ceva care schimbă calităţile sale naturale, astfel încât riveranii nu o mai pot folosi*". Dacă modificările fizico-chimice sau biologice produse într-o apă nu interferează vreo folosinţă a acesteia, nu există poluare. Poluarea reprezintă „*adăugarea unei substanţe oarecare sau producerea unei modificări în caracterul sau calitatea unei ape care să ducă la reducerea sau împiedicarea unei folosinţe*".

Poluarea mai poate fi definită ca „*o alterare temporară sau permanentă pe care un curs de apă, indicat pentru anumite folosinţe, o suferă când o cauză oarecare intervine ca să-i modifice calitatea pe care o avea*". Este vorba de utilizarea apei pentru băut, în industrie, agricultură, piscicultură, agrement etc.

Considerăm că o apă este poluată din punct de vedere piscicol atunci când viaţa peştilor este ameninţată temporar sau permanent, când sunt stânjenite reproducerea, hrănirea sau chiar când este împiedicată pescuirea lor.

Omul trebuie să controleze procesele sale de producţie, astfel încât să nu interfereze din punct de vedere recreativ, igienic, utilitar, estetic etc. cu interesele sale.

Poluarea apei mai poate fi definită ca o „*modificare a condiţiilor fizico-chimice sau biologice ale unei ape produse ca urmare a activităţii omului prin care se prejudiciază folosinţele normale ale acesteia*" . În această formă, definiţia capătă şi o valoare juridică, deoarece implică noţiunile de vătămare a unor interese, de responsabilitate, iar din punct de vedere practic se întrevede şi necesitatea de combatere a poluării.

La Summitul de la Johanesburg, poluarea apei a fost definită prin „*alterarea caracteristicilor fizice, chimice şi biologice ale apei, produsă direct sau indirect de activităţile umane şi care face ca apele să devină*

improprii utilizării umane, în scopurile în care această utilizare este posibilă înainte de a interveni alterarea".

Având în vedere complexitatea interrelaţiilor dintre organisme şi mediul acvatic şi toate celelalte proprietăţi ce caracterizează ecosistemele acvatice, nu putem trece cu vederea nici acele modificări fizico-chimice şi ale echilibrului biologic ce se produc în apele de suprafaţă în mod natural, fără intervenţia directă a omului, cu toate că amplitudinea lor poate fi mai mică. Ele ne dezvăluie anumite aspecte a căror cunoaştere poate fi de folos atât în studierea procesului complex al impurificării şi autoepurării, cât şi în problema măsurilor de protecţie a calităţii apei. Totodată, aceste fenomene naturale aduc uneori prejudicii serioase şi omului, compromiţând anumite folosinţe ale apei.

2.1. Principalele surse de poluare a apelor

Efectele poluării surselor de apă sunt complexe şi variate, în funcţie de natura şi concentraţia substanţelor impurificatoare.

Sursele de poluare sunt, în general, aceleaşi pentru cele două mari categorii de receptori: apele de suprafaţă (fluvii, râuri, lacuri etc.) şi apele subterane (straturi acvifere, izvoare etc.).

Impurificarea apelor de suprafaţă sau subterane este favorizată de următoarele elemente:

• starea lichidă a apei la variaţii mari de temperatură, ceea ce face ca ea să antreneze în curgerea sa diferite substanţe impurificatoare;

• apa e un mediu propice pentru realizarea a numeroase reacţii fizico-chimice (ca, de exemplu, dizolvarea unor substanţe naturale sau artificiale, sedimentarea suspensiilor etc.);

• faptul că în natură apa se găseşte sub forme diferite (inclusiv vapori) îi măreşte sensibil domeniul de aplicare;

• apa este unul din factorii indispensabili vieţii pe pământ.

Sursele de poluare se pot împărţi în două categorii distincte:

• surse organizate, care produc murdărirea în urma evacuării unor substanţe în ape prin intermediul unor instalaţii destinate acestui scop, cum ar fi canalizări, evacuări de la industrii sau crescătorii de animale etc.;

• surse neorganizate, care produc murdărirea prin pătrunderea necontrolată a unor substanţe în ape.

După acţiunea lor în timp, sursele de poluare pot fi:

- surse de poluare permanente;
- surse de poluare nepermanente;
- surse de poluare accidentale.

Referitor la apele subterane, sursele de impurificare provin din:

- impurificări cu ape saline, gaze sau hidrocarburi, produse ca urmare a unor lucrări miniere sau foraje;

- impurificări produse de infiltraţiile de la suprafaţa solului a tuturor categoriilor de ape care produc în acelaşi timp şi impurificarea surselor de suprafaţă;

- impurificări produse în secţiunea de captare, din cauza nerespectării zonei de protecţie sanitară sau a condiţiilor de execuţie.

După modul de generare a poluării, sursele de poluare pot fi împărţite în:

• surse de poluare naturale;

• surse de poluare artificiale, datorate activităţii omului, care, la rândul lor, pot fi subdivizate în ape uzate şi depozite de deşeuri.

2.1.1. Surse naturale de poluare

Sursele naturale de poluare a apelor sunt, în cea mai mare parte a lor, surse cu caracter permanent. Ele provoacă, adesea, modificări importante ale caracteristicilor calitative ale apelor, influenţând negativ folosirea lor. Cu toate că, în legătură cu aceste surse, termenul de *poluare* este, oarecum, nepotrivit, el trebuie considerat în sensul pătrunderii în apele naturale a unor cantităţi de substanţe străine, care fac apele respective improprii folosirii.

Principalele condiţii în care se produce poluarea naturală a apelor sunt :

- *trecerea apelor prin zone cu roci solubile* (zăcăminte de sare, de sulfaţi) constituie principala cauză de pătrundere a unor săruri, în cantităţi mari, în apele de suprafaţă sau în straturile acvifere. Un caz deosebit îl reprezintă rocile radioactive, care pot duce la contaminarea unor ape de suprafaţă sau subterane;

- *trecerea apelor de suprafaţă prin zone cu fenomene de eroziune a solului* provoacă impurificări prin particulele solide antrenate, în special dacă solurile sunt compuse din particule fine, cum sunt cele din marne şi argilă, care se menţin mult timp în suspensie;

- *vegetaţia acvatică,* fixă sau flotantă, în special în apele cu viteză mică de scurgere şi în lacuri, conduce la fenomene de impurificare variabile în timp, în funcţie de perioadele de vegetaţie;

- *vegetaţia de pe maluri* produce şi ea o impurificare, atât prin căderea frunzelor, cât şi prin căderea plantelor întregi. Elementele organice sunt supuse unui proces de putrezire şi descompunere, care

conduce la o impurificare a apelor, în special în perioade de ape mici sau sub pod de gheaţă.

Sursele naturale de poluare accidentală sunt, în general, rare, ele datorându-se, în special, unor fenomene cu caracter geologic. Dintre impurificările de acest tip se poate cita, pătrunderea unor ape puternic mineralizate în straturile subterane sau în apele de suprafaţă, în urma unor erupţii sau a altor activităţi vulcanice, a deschiderii unor carsturi, a deschiderii unor noi căi de circulaţie a apei subterane, prin spălarea unor falii etc.

În urma unor procese naturale, într-o apă pot avea loc, fără intervenţia omului, modificări privind condiţiile fizice, chimice sau biologice ale acesteia. Când aceste modificări depăşesc o anumită intensitate şi se menţin un timp mai îndelungat, duc la fenomenul de poluare.

În mod obişnuit, apele de ploaie spală de pe terenurile învecinate ale unui râu sau ale unui lac şi transportă în masa apei nisip, argilă, frunze moarte, cadavre de animale şi diferite resturi vegetale. Materiile organice se descompun treptat, producând unele modificări în condiţiile fizice şi chimice ale apei; influenţa lor asupra organismelor acvatice este neînsemnată. Când au loc însă ploi puternice şi de lungă durată, atunci cantităţile mari de materii transportate de pe uscat pot produce o scădere accentuată a concentraţiei de oxigen, provocând moartea peştilor şi diferite alte prejudicii în folosirea apei. Se cunosc astfel de cazuri mai cu seamă în apele salmonicole. Mai grave pot fi urmările, atunci când în zonele învecinate ale bazinului se află terenuri salinifere, cantităţile de clorură de sodiu transportate în bazinul respectiv, putând modifica condiţiile de viaţă ale organismelor acvatice.

Un alt caz de poluare naturală se poate întâlni în râurile care au în bazinul lor lacuri de acumulare adânci. Ca urmare a ploilor şi a vântului, se poate produce un amestec al apelor din hipolimnion, sărace în oxigen şi încărcate cu substanţe toxice rezultate din procesele de descompunere a materiilor organice – îndeosebi hidrogen sulfurat şi amoniac –, cu apele din epilimnion, înrăutăţind astfel condiţiile fizico-chimice din întregul bazin. O astfel de apă deversată în râu poate avea un efect dezastruos asupra tuturor organismelor şi, în primul rând, asupra peştilor.

Cel mai tipic şi în acelaşi timp cel mai frecvent exemplu de poluare naturală este acela produs de „înflorirea" apei. Dezvoltarea excesivă a unor specii fitoplanctonice, îndeosebi alge albastre, alge verzi, flagelate şi diatomee, dă apei un aspect caracteristic de „supă de legume". Aceasta capătă un miros specific – de peşte stricat, mucegai, de pământ, aromatic

etc. – şi o anumită culoare – verde, verde albăstruie, brună, roşie – după speciile dezvoltate în exces.

Factorii care influenţează „înflorirea" apei sunt:

- *climatici* (vântul, lumina soarelui);
- *hidrologici* (suprafaţa, adâncimea, mişcarea apei etc.);
- *fizico-chimici* (temperatura, valoarea pH-ului, cantitatea de bioxid de carbon, cantitatea de săruri nutritive, îndeosebi de fosfor şi azot – fosforul pare a fi factorul limitativ – natura şi cantitatea unor substanţe toxice secretate şi excretate de alge etc.).

Apa din astfel de lacuri devine neutilizabilă pentru scopuri recreative, cu atât mai puţin pentru băut, adăpatul vitelor sau alte folosinţe, în special datorită mirosului şi gustului specific, substanţelor toxice sau prezenţei în cantitate mare a algelor. O astfel de apă poate deveni dăunătoare sănătăţii omului, provocând dermatite, gastroenterite etc., produse prin îmbăiere, respectiv prin consumarea unei ape „înflorite".

O scădere bruscă a concentraţiei oxigenului dizolvat şi o încărcare cu substanţe nocive a apei, datorate descompunerii rapide a algelor în condiţii de temperatură ridicată, poate provoca moartea peştilor şi altor organisme acvatice. Aceasta este aşa-numita „poluare secundară", ce are efecte negative pentru economia piscicolă.

În apele curgătoare puţin adânci şi cu un curs domol, dar mai ales în cele stătătoare (bălţi şi iazuri), se produce un fenomen asemănător datorită descompunerii „buruienii de baltă", dezvoltată excesiv în astfel de ape. Acest fenomen este tot un caz de poluare naturală secundară, dar fără consecinţe negative asupra faunei piscicole.

Temperatura ridicată sau scăderile bruşte ale presiunii atmosferice (de exemplu în preajma furtunilor) determină, pe fondul unui proces de descompunere avansată, şi scăderea bruscă a oxigenului, ceea ce poate conduce la distrugerea întregului fond piscicol din unitatea respectivă.

S-a constatat că aşa-numitele substanţe ectocrine, produşi complecşi secretaţi sau excretaţi de alge, au rol în procesele metabolice. Aceste substanţe acţionează în concentraţii foarte mici, asupra algelor care le-au produs şi asupra altor organisme acvatice, astfel: *Chlorella vulgaris* secretă o substanţă numită clorelină; *Scenedesmus quadricauda* secretă formidină, care acţionează ca un antibiotic împotriva unor alge, dar stimulează şi creşterea altora; *Pandorina morum* secretă pandorinină, care inhibă creşterea speciei *Cosmarrium lundelli*; *Nitzschia paleea* secretă o autoxină; *Nostoc muscorum* secretă muscorinină. Aceste substanţe sunt înrudite cu opsoninele. Unele alge secretă acid glicolic în timpul

fotosintezei, glucoză, acizii acetic, piruvic, malic etc. *Microcystis feruginosa* secretă o substanţă bacteriostatică, iar unele alge secretă enzime capabile să descompună substanţele organice cu molecula mare, cum sunt amidonul şi proteinele. S-a mai constatat apoi că unele produse extracelulare – polipeptidele secretate de algele albastre – sunt capabile să chelateze ionii de Fe, Cu, Zn şi unele substanţe organice, reducând toxicitatea lor.

S-a observat că substanţele ectocrine accelerează înmulţirea celulelor şi stimulează nutriţia, altele blochează înmulţirea fără să influenţeze nutriţia, iar altele blochează atât reproducerea, cât şi nutriţia. În unele cazuri, aceste substanţe pot acţiona chiar asupra celulelor care le-au secretat, producând un fel de autointoxicaţie, numită în literatura de specialitate *autoantagonism*.

Aceste substanţe pot acţiona chiar şi asupra animalelor, producând intoxicaţii la mamifere, păsări, amfibieni, peşti şi crustacee.

Fenomenele de „înflorire" şi de „îmburuienare" a apei pot fi combătute în două moduri: biologic şi chimic. Pentru combaterea biologică, de exemplu, se populează bălţile şi iazurile respective cu peşti fitoplanctonofagi, cum este *Hypophtalmychtys molitrix*, aclimatizat şi în apele ţării noastre. După cum se ştie, scoicile, îndeosebi unionidele, pot „filtra" cantităţi mari de apă în procesul lor de respiraţie şi nutriţie. Pentru combaterea macrofitelor se populează lacurile cu peşti macrofitofagi, cum ar fi *Ctenofaryngodon idella*, care de asemenea s-a aclimatizat în ultimii ani şi la noi în bune condiţii.

Cu toate acestea, prin metodele biologice se poate realiza mai mult o prevenire a înfloririi şi îmburuienării apelor, în timp ce metodele chimice combat aceste fenomene. În acest scop, se utilizează diferite algicide şi erbicide: sulfat de cupru, arsenit de sodiu etc.

În cazul apelor piscicole, concentraţia acestor substanţe nu trebuie să atingă limita nocivă pentru peşti, lucru care nu este valabil în cazul bazinelor de înot sau de agrement.

2.1.2. Surse artificiale de poluare

Pe lângă poluarea naturală care este o modificare trecătoare a echilibrului biodinamic instaurat în ecosistemele acvatice, poate apare poluarea artificială, produsă de activitatea umană şi ale cărei consecinţe se pot răsfrânge negativ asupra sănătăţii omului şi asupra economiei sale. Această poluare se produce în apele de suprafaţă şi freatice mai ales prin introducerea de substanţe lichide (ape uzate, menajere şi industriale, ape de ploaie care au antrenat de pe uscat diferite materii folosite ca

îngrăşăminte agricole sau pentru combaterea dăunătorilor vegetali), substanţe solide (nisip, argilă, cenuşă, zgură, rumeguş de lemn etc.) şi diferite gaze.

Prin poluarea artificială ajung în ape:

• anumiţi produşi de sinteză organică, substanţe cu care plantele şi animalele acvatice nu au venit niciodată în contact;

• cantităţi relativ ridicate din „elementele rare", care deşi existente în scoarţa pământului, datorită cantităţii lor mici şi răspândirii lor neuniforme, nu vin în contact direct cu organismele acvatice;

• substanţe toxice, care, în cantităţi foarte reduse, împiedică procesele metabolice ale organismelor sau produc modificări în structura celulară;

• numărul şi concentraţia produşilor de descompunere ai materiei organice este mult mai mare, iar efectele negative sunt mai mari.

Animalele şi plantele existente într-un bazin acvatic prezintă un oarecare grad de adaptare faţă de substanţele organice sau anorganice ce pot impurifica apa, contactul cu acestea existând, mai mult sau mai puţin, în tot cursul filogenezei. În procesul de formare şi în cursul evoluţiei lor, organismele şi-au elaborat anumite sisteme de protecţie, care fac parte din arsenalul mecanismelor de autoreglare a integralităţii lor. În cazul poluării artificiale, organismele vin în contact cu substanţe noi, faţă de care nu şi-au construit mijloace de contracarare, astfel încât influenţa exercitată asupra lor este mai puternică şi îmbracă forme mai complexe. Unele substanţe pot fi toxice, altele pot să nu aibă o acţiune direct vătămătoare, dar, neputând fi descompuse de flora bacteriană, imprimă apei anumite caracteristici care o fac inutilizabilă pentru folosinţele normale.

Impurificările produse de substanţe aflate în stare de soluţie pot fi:

- impurificări prin ape uzate menajere şi industriale;
- impurificări prin substanţe fitofarmaceutice şi îngrăşăminte agricole.

Apele uzate au o mare diversitate fizico-chimică şi deversarea lor organizată în emisari prin canale de evacuare face posibilă epurarea lor în instalaţii speciale. Îngrăşămintele minerale şi substanţele fitofarmaceutice nu ajung în apele de suprafaţă prin anumite puncte, ci pe suprafeţe întinse, antrenarea lor de pe sol având un caracter întâmplător; nu există deci posibilităţi de epurare, ci numai de prevenire a impurificării prin măsuri organizatorice.

În afară de poluarea naturală şi artificială se mai poate vorbi şi despre *poluarea controlată* şi *necontrolată*.

Poluarea controlată (organizată) se referă la poluarea datorată apelor uzate transportate prin reţeaua de canalizare şi evacuate în anumite puncte stabilite prin proiecte. Poluarea necontrolată (neorganizată) provine din surse de poluare care ajung în emisari pe cale naturală, de cele mai multe ori prin intermediul apelor de ploaie.

Poluarea *normală* şi *accidentală* reprezintă categorii de impurificare folosite pentru a defini grupuri de surse de ape uzate. Poluarea normală provine din surse de poluare cunoscute, colectate şi transportate prin reţeaua de canalizare la staţia de epurare sau direct în receptor. Poluarea accidentală apare, de exemplu, ca urmare a dereglării unor procese industriale, când cantităţi mari (anormale) de substanţe nocive ajung în reţeaua de canalizare sau ca urmare a defectării unor obiective din staţia de preepurare sau epurare.

Se mai poate vorbi şi despre poluare *primară* şi *secundară.*

Poluarea primară apare, de exemplu, în urma depunerii substanţelor în suspensie din apele uzate, evacuate într-un receptor, pe patul acesteia. Poluarea secundară apare, de exemplu, imediat ce gazele rezultate în urma fermentării materiilor organice depuse din substanţele în suspensie antrenează restul de suspensii şi le aduce la suprafaţa apei, de unde sunt, apoi, transportate în aval de curentul de apă.

2.1.3. Ape uzate

Apele *uzate* sau *reziduale* sunt apele evacuate în apele de suprafaţă, după utilizarea lor în gospodărie, în industrie, în zootehnie etc., fiind încărcate cu diferite substanţe chimice şi uneori având caracteristicile fizice schimbate (de exemplu cele termice).

Apele uzate pot fi clasificate după originea şi compoziţia lor fizico-chimică.

După origine, distingem:

- ape fecaloid-menajere;
- ape uzate orăşeneşti;
- ape uzate industriale.

După caracteristicile fizico-chimice, se cunosc:

- ape cu conţinut predominant de materii organice; ele cuprind apele menajere şi unele ape industriale, cum sunt cele evacuate de industria alimentară;
- ape cu conţinut predominant de materii anorganice, în care se situează majoritatea apelor industriale.

În *apele orăşeneşti* predomină fie substanţele organice, fie cele anorganice, funcţie de gradul de industrializare a oraşului respectiv.

Ape uzate cu conţinut predominant de materii organice

Ape fecaloid-menajere. Sunt ape provenite din evacuarea dejecţiilor umane (de la baie, bucătărie etc.), conţinând materii organice putrescibile, de natură animală şi vegetală, în stare proaspătă sau în diferite stadii de descompunere biochimică, săruri minerale, îndeosebi cantităţi relativ ridicate de clorură de sodiu provenite din urină, şi un număr mare de microorganisme, mai cu seamă bacterii. Mai conţin hormoni, vitamine, săpunuri şi detergenţi sintetici.

Aceste ape se prezintă ca soluţii de substanţe minerale şi organice aflate în diferite forme: particule solide plutitoare sau în suspensie, dispersii coloidale sau semicoloidale şi în stare de soluţii.

Pe măsură ce se dezvoltă procesul de fermentare, apar produşii intermediari de descompunere ai protidelor, glucidelor şi lipidelor; hidrogenul sulfurat, indolul etc. Exprimată în consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5), încărcarea organică a acestor ape este cuprinsă între 200 şi 300 mg/l. Datorită cantităţii mari de substanţe organice, aceste soluţii constituie medii prielnice pentru bacterii. Pe lângă bacteriile patogene evacuate de la spitale şi sanatorii, se află un număr considerabil de bacterii saprofite, care pot depăşi 5 000 000/ml.

Enumerăm în continuare câteva tipuri de bacterii patogene: *Salmonella typhi*, care produce febra tifoidă; *S. paratyphi*, agentul febrei paratifoide; *Vibrio cholerae*, care determină holera; specii de *Schigella*, care produc gastro-enterite, de exemplu *Schigella disenteriae*, care provoacă dizenteria bacilară. Unele bacterii (*Escherichia coli*) formează populaţii normale ale intestinului omului, constituind indicatori pentru poluarea apelor cu materii fecale; ele indică deci şi posibilitatea contaminării cu bacterii patogene. Numărul de bacili coli, care se dezvoltă după o incubare de 48 de ore la 37^0C, este luat ca unitate de măsură pentru impurificarea apei cu materii fecale. Un indicator pentru acest tip de poluare este *Streptococcus faecalis.*

Alte bacterii patogene mai rar întâlnite în apă sunt *Bacillus anthracis*, care dă antraxul şi ai cărui spori sunt foarte rezistenţi la căldură, şi *Mycobacterium tuberculosis*, agentul tuberculozei.

Apele uzate pot constitui şi surse de infectare cu bruceloză, care în mod normal se transmite numai prin contact direct sau prin lapte infectat, precum şi unele boli virotice, ca poliomielita şi hepatita epidemică.

Astfel de bacterii patogene există nu numai în apă, ci şi în mâl. Ele au în general o viaţă scurtă, fiind distruse de radiaţia solară; cele nepatogene sunt mai rezistente.

În apele uzate mai pot fi întâlniti unii paraziți animali cum ar fi protozoare și viermi. În regiunile tropicale este răspândită dizenteria amibiană provocată de *Entamoeba histolitica.*

În țara noastră, în apele uzate sunt întâlnite frecvent următoarele forme de viermi: *Ascaris limbricoides, Trichuris trichiura, Enterobius vermicularis, Hymenolepis nana, Taenia solium, T. sagitata, T. echinoccocus, Diphyllobothrium latum.* Printr-o sedimentare bine condusă, eliminarea ouălor de helminți din apele fecaloid-menajere poate fi realizată într-un grad foarte ridicat.

Aceste ape sunt caracterizate prin conținutul mare de substanțe organice în diferite stadii de descompunere și prin potențialul lor patogenic și infestant ridicat.

Apele uzate orășenești provin din amestecul apelor fecaloid-menajere cu unele ape uzate industriale și cu apele pluviale. Când toate aceste tipuri de ape sunt evacuate împreună și conduse la stația de epurare, sistemele de canalizare sunt mixte iar când apele pluviale în totalitate sau parțial sunt conduse direct în râu, canalizarea este separată.

Compoziția acestor ape uzate variază apoi de la un oraș la altul după natura industriilor, cantitatea de apă consumată de locuitori etc. În funcție de felul și de numărul industriilor din orașul respectiv, încărcarea cu materii organice poate atinge valori foarte ridicate.

Cantități mari de materii minerale se găsesc în apele orășenești. Fosfații rezultați din folosirea detergenților în gospodărie și în unele industrii sunt de asemenea în cantitate considerabilă alături de săruri de zinc, cupru, crom, mangan, nichel, plumb etc.

Apele uzate industriale se pot clasifica în două categorii: cu conținut predominant de materii organice sau de materii anorganice.

Cea mai importantă ramură de industrie care evacuează ape uzate cu mare conținut de materii organice putrescibile este industria alimentară. Fabricile de zahăr, amidon, lapte, spirt, conserve, bere, drojdie de bere, abatoare, mezeluri etc. evacuează ape foarte încărcate cu materii organice, valoarea CBO_5 putând atinge câteva grame la litru.

În apele uzate de la fabricile de zahăr se găsesc resturi de sfeclă, nisip, argilă (apele de spălare și transport), substanțe organice în soluție, îndeosebi zahăr, pentoze, substanțe proteice etc. (apele de difuziune). De asemenea mai conțin urme de amoniac, săruri ale acidului fosforic și azotic și cantități reduse de saponine. Încărcarea organică a acestor ape uzate este foarte mare, valoarea CBO_5 depășind 3000 mg/l.

Fabricile de amidon și de drojdie de bere evacuează ape uzate cu caracteristici asemănătoare celor de la fabricile de zahăr, având un

conţinut ridicat de glucide şi protide, valoarea CBO_5 fiind de 2000-3000 mg/l.

Foarte încărcate cu substanţe organice putrescibile sunt apele evacuate de către fabricile de preparate lactate şi lapte praf. Ele conţin resturi de lapte, brânză, zer şi unt. Uneori se pot întâlni şi germeni patogeni.

Abatoarele evacuează ape uzate cu resturi de carne, sânge, grăsime şi conţinutul stomacal al animalelor tăiate. De la vitele bolnave pot proveni şi bacterii patogene, îndeosebi bacilul antraxului.

Întreprinderile de industrie uşoară caracterizate prin ape uzate cu mare încărcare organică sunt tăbăcăriile şi fabricile de textile. Apele uzate de la tăbăcării, pe lângă substanţe organice, mai conţin şi săruri de crom şi arsen, hidrogen sulfurat, amoniac şi chiar germeni patogeni (bacilul antraxului). Din industria textilă provin ape încărcate cu uleiuri, coloranţi, gume, săpunuri, resturi de fibre etc.

Industriile de celuloză şi hârtie evacuează ape încărcate cu cantităţi mari de leşii sulfitice, bogate în pentoze, hexoze, aminoacizi, apoi furfurol, compuşi ai sulfului, coloranţi, fibre de celuloză etc.; fabricile de cauciuc sintetic evacuează acizi organici, aldehide, alcooli superiori, uleiuri, acetilenă, săruri de calciu, sodiu, aluminiu, hidrogen sulfurat etc.

Printre industriile chimice care evacuează ape cu conţinut de substanţe organice neputrescibile, fac parte şi industriile petroliferă, petrochimică, fabricile de îngrăşăminte chimice, de coloranţi etc.

Ape uzate cu conţinut predominant de materii anorganice

Dintre acestea sunt apele de mină şi apele evacuate de unele industrii, ca: industria siderurgică, industria de prelucrare a metalelor neferoase şi industria metalurgică.

Apele de mină conţin cantităţi ridicate de săruri feroase şi ferice, sulfaţi de aluminiu, de calciu şi de magneziu, iar uneori chiar acid sulfuric. Aciditatea lor mare (pH = 2-4,5) se datorește oxidării atmosferice a piritelor sau acţiunii bacteriilor. Oxidarea sulfatului feros în sulfat feric se datoreşte bacteriilor feruginoase şi sulfuroase. Apele de mină din industria carboniferă mai conţin săruri de magneziu, nichel, mangan sau arsen. De la staţiile de spălare a cărbunilor provin ape încărcate cu mari cantităţi de suspensii: materii argiloase, praf de cărbune etc.

De la staţiile de flotare a minereurilor neferoase rezultă ape cu săruri de plumb, zinc, cupru, fier, arsen, reactivi de flotare (ulei de pin, crezoli, xantaţi), cianuri etc. Caracteristice sunt cantităţile mari de „steril", care, depunându-se în albia râului receptor, distrug complet fauna bentală.

Din industria siderurgică se elimină diferite categorii de ape uzate. Astfel, de la uzinele cocsochimice provin ape cu fenoli, gudroane, amoniac, cianuri şi cantităţi mari de suspensii minerale. De la epurarea gazelor de furnal, granularea zgurei, turnarea pe bandă a fontei etc. rezultă ape bogate în cianuri, rodanuri, fenoli, sulfaţi, hidrogen sulfurat etc.

Din industria de metalurgie prelucrătoare provin ape uzate încărcate cu săruri de fier, cupru, zinc, nichel, mangan, crom, cu cianuri etc.

Lista industriilor care evacuează ape uzate este foarte lungă, iar numărul impurificatorilor organici şi anorganici extrem de mare.

În afară de deversarea organizată a apelor uzate neepurate sau insuficient epurate, în apele de suprafaţă mai există încă diferite alte surse de impurificare, reprezentate prin descărcări ocazionale, neorganizate. Astfel sunt descărcări de gunoaie, scurgeri de pe şosele, topirea cânepii şi inului direct în albia râurilor, spălarea şi dezinfectarea oilor şi a vitelor, aruncarea de zgură, cenuşă, rumeguş de lemn de la unele întreprinderi, diferite nămoluri, borhot etc. Mai sunt apoi descărcări accidentale de la garaje, depozite de petrol, diferite şantiere, spălarea unor cazane sau bazine, avarii ale vaselor petroliere etc. Când râurile receptoare au debite mici, evacuările neorganizate, întâmplătoare, de materii organice şi minerale pot fi foarte dăunătoare, ducând la poluarea gravă a acestora.

În continuare vom enumera principalele industrii poluatoare şi **apele uzate** care rezultă în urma proceselor tehnologice.

2.1.3.1. Ape uzate din industria chimică organică de sinteză

Industria chimică organică reprezintă un complex de industrii, care pornind de la materii prime naturale sau artificiale, mai ales de la substanţe simple, pune la dispoziţia consumatorilor produse de sinteză cu proprietăţi foarte diferite, folosite aproape în toate domeniile economiei. Principalele categorii de substanţe organice de sinteză sunt: materialele plastice (inclusiv fibrele sintetice, cauciucul sintetic, agenţii superficiali activi (detergenţii), produsele folosite la combaterea dăunătorilor agricoli, produsele farmaceutice, solvenţi, explozivi, coloranţi şi aditivi pentru uleiurile lubrefiante. De asemenea, o pondere însemnată o ocupă producţia substanţelor chimice intermediare folosite la fabricarea produselor mai complexe.

O caracteristică a industriei chimice organice este dezvoltarea ei rapidă, deşi se poate spune că, practic, a luat fiinţă la începutul secolului XX; tehnologiile şi produsele noi au căpătat brusc o mare importanţă economică. Un aspect al evoluţiei deosebite al acestei industrii complexe

îl constituie faptul că mai mult de jumătate dintre produsele fabricate astăzi erau necunoscute acum 15 ani.

În cele ce urmează sunt descriși produșii participanți în diferite industrii care poluează apa.

A. Industria produșilor sintetici macromoleculari

Materialele plastice formează un grup de materiale de sinteză, care prezintă anumite particularități de structură, de compoziție și fizico-mecanici. Componentul de bază al materiilor plastice îl constituie produșii macromoleculari sau polimeri, la care se adaugă diferite ingrediente, menite să confere materialelor anumite proprietăți.

Macromoleculele pot fi obținute prin sinteză sau prin transformarea unor substanțe naturale ca, de exemplu, celuloza.

Diversitatea produșilor macromoleculari a necesitat o clasificare a acestora pentru care s-au aplicat diferite criterii de sistematizare. De exemplu, prezentăm clasificarea bazată pe proprietățile fizico-mecanice: plastomeri (materiale plastice), fibre sintetice și elastomeri (de tipul cauciucului).

1. Plastomeri, produși de policondensare

Plastomerii rezultați în urma proceselor de policondensare formează noi tipuri de legături prin reacții între grupele funcționale, care fac parte din aceeași tip de molecule sau din tipuri de molecule diferite, cu eliminarea apei. Dintre produsele industriale importante sunt:

- poliamidele folosite în special ca fibre sintetice;
- fenoplastele (produși de policondensare a fenolilor cu aldehidele);
- aminoplastele (produși de policondensare a aminelor – uree, melamină – cu formaldehidă), folosite ca plastomeri.

Procesele tehnologice care conduc la formarea apelor uzate, în cazul fenoplastelor, se formează prin condensarea formaldehidei cu fenolul, în prezența catalizatorilor; în funcție de condițiile de lucru se obțin produși diferiți. Condensarea în mediu acid (catalizatori fiind acizii minerali, acid oxalic și acizi sulfonilici) conduce la fabricarea novolacurilor; condensarea în mediu alcalin (catalizatori fiind hidroxizii sau carbonații alcalini, acetat de sodiu, amoniac, lapte de var) conduce la fabricarea rezolilor, rezitolilor sau rezitelor, după gradul de întărire. Fenoplastele sunt prelucrate ca rășini de turnare și presare, transparente sau opacizate cu materiale de umplutură.

Condensarea se petrece în vase de reacție închise, la temperatură ridicată; după perioada de reacție se separă stratul de rășină de stratul adipos. Apa se îndepărtează prin distilare, de obicei sub vid, constituind

sursa principală de apă uzată. Alte ape provin de la răcirea reactoarelor sau de la spălarea agregatelor.

Aminoplastele se obţin în mod analog fenoplastelor prin condensarea formaldehidei cu uree, tiouree, melamină.

Condensarea ureei cu formaldehidă se execută în mediu acid. Se obţin produse de policondensare, solubile în apă. Soluţia apoasă, concentrată, se foloseşte ca atare, ca agent de încleiere, ca masă poroasă prin expandare, sau se amestecă cu materiale de umplutură şi se toarnă sau se presează.

Apele uzate rezultă de la instalaţiile de concentrare (condensatoare barometrice) şi de la spălarea vaselor şi a părţilor exterioare ale instalaţiilor.

Apele uzate provenite de la sinteza aminoplastelor pot conţine ca impurificatori principali *formaldehidă, metanol şi amoniac.* Uneori se obţin ape cu încărcare foarte mare de formaldehidă formică.

Plastomerii sunt produşi de polimerizare care se obţin prin reacţia mai multor molecule organice de acelaşi fel sau diferite, fără eliminarea vreunui produs de reacţie. Astfel se obţine o substanţă cu greutate moleculară mare, având aceeaşi aranjare a atomilor şi aceeaşi compoziţie procentuală.

Apele uzate provenite de la principalii produşi de polimerizare vor fi descrise la fibre şi cauciuc sintetic.

Fibrele sintetice

Sub numele de fibre sintetice se înţeleg compuşi macromoleculari obţinuţi prin sinteză chimică, care au fost transformaţi în fibre de filare. Din punct de vedere chimic, aceste fibre ca şi masele plastice, se produc prin policondensare sau prin polimerizare.

În procesul tehnologic participă: metanul, acidul cianhidric şi acetilena în prezenţa catalizatorului de cupru, rezultând nitrilul acril; polimerizarea în suspensie apoasă a monomerului acrilonitric obţinut în prezenţa catalizatorilor de oxidoreducere.

În urma procesului tehnologic rezultă următorii poluanţi: cianurile şi nitrilii (acrilul -, lacto-) care se găsesc în concentraţii mari în apele uzate, şi ionii de cian.

Fibre de tip poliaminic

Procesul tehnologic pentru obţinerea acestui tip de fibre porneşte de la benzen sau fenol ca materie primă, care este apoi trecut prin fazele de ciclohexanol, ciclohexanonă, ciclohexanoximă la caprolactomă care prin polimerizare catalitică trece la policaprolactomă.

Apele impurificate în urma acestui proces conţin caprolactomă, benzen, ciclohexani, nitrociclohexani, săruri de amoniu, azotaţi.

Cauciucul sintetic

Fabricarea cauciucului sintetic comportă două etape: fabricarea monomerului şi polimerizarea. Monomerii cei mai importanţi sunt: butadiena, izoprenul, stirenul, acrilonitrilul, cloroprenul.

În urma proceselor tehnologice rezultă ape uzate puternic impurificate organic şi cu un conţinut de substanţe toxice (nekal, aldehide, ioni metalici).

B. Industria coloranţilor şi a produşilor de sinteză fină

1. Coloranţi, lacuri şi vopsele

Industria coloranţilor, a lacurilor şi a vopselelor foloseşte materii prime şi produce substanţe intermediare şi finite foarte diferite. De exemplu, *coloranţii* organici sunt combinaţii care, datorită anumitor grupe de atomi cromofore şi auxocrome sunt puternic colorate şi totodată capătă afinitate pentru suportul pe care se fixează. După structura lor chimică, coloranţii aparţin claselor cele mai complexe de structuri organice. După calităţilor lor coloristice, coloranţii pot fi: bazici (cianine, trifenil-metanici); acizi (antrachinonici); coloranţi de developare (azotici, indofenoli, ftalocianine) etc.

Procesele de fabricare a coloranţilor pot include numeroase operaţii chimice: sulfonarea (cu acid sulfuric), nitrarea (cu amestec sulfonitric), reducerea (sulfură de sodiu, acid sulfuros), diazotarea (cu azotaţi şi acid azotic), condensarea (clorură de aluminiu), oxidarea (clor, acid azotic, piroluzită), topirea (alcani).

În urma proceselor tehnologice, substanţele poluante rezultate cel mai des sunt cele organice provenite de la materiile prime şi intermediare, coloranţi, acid sulfuric, azotic, acetic şi sărurile lor, azotiţi, clorură de sodiu, săruri de fier.

Lacurile şi vopselele

Lacurile sunt soluţii ale unor substanţe organice nevolatile, capabile să formeze, după aplicarea lor pe un suport, o peliculă aderentă şi compactă. Din aceeaşi categorie fac parte şi produsele care conţin dispersate adaosuri colorate sau necolorate de material de umplutură sau de pigmenţi. Procesul tehnologic include prepararea lianţilor (uleiurile şi răşinile naturale şi sintetice), prepararea lacurilor clare, prepararea dispersiei şi frecarea vopselelor pigmentate. Nocivitatea apelor uzate provenite din această industrie este dată de toxicitatea coloranţilor organici şi a celorlalte produse organice, de concentraţia colorantului, cât şi de o serie de acizi, cum ar fi acidul azotic.

2. Produşi farmaceutici de sinteză

Ca şi în cazul fabricării coloranţilor şi a produşilor de combatere a dăunătorilor, tehnologia de obţinere a medicamentelor produce ape uzate extrem de variate datorită a doi factori: varietatea produselor farmaceutice sintetizate şi varietatea tipurilor de reacţii chimice necesare pentru o singură sinteză. După acţiunea lor terapeutică, medicamentele se clasifică în mai multe clase: antipiretice, analgezice, spasmolitice, anestezice locale, hipnotice, antihistaminice, bacteriostatice şi bactericide, seruri şi vaccinuri.

Complexitatea proceselor de fabricaţie a medicamentelor nu permite abordarea în cazul de faţă a tehnologiilor şi a formării apelor uzate, care la rândul lor se împart în: ape mume, ape de spălare a produsului, ape de spălare a aparaturii şi utilajului, fiind necesară cunoaşterea amănunţită a tehnologiei de fabricare pentru a depista substanţele toxice posibile şi a lua măsurile corespunzătoare eliminării lor.

C. Fabricarea produşilor petrochimici

1. Acizii graşi sintetici

Acizii graşi sintetici sunt folosiţi cu mult succes la înlocuirea grăsimilor vegetale şi animale, la fabricarea săpunurilor, a detergenţilor etc. Aceştia se obţin prin oxidarea hidrocarburilor parafinice superioare. Drept materii prime se folosesc parafine solide sau lichide, separate din ţiţei, parafine provenite de la distilarea cărbunilor de pământ sau de la fabricarea benzinei sintetice.

În urma proceselor tehnologice în care intervin reacţii de oxidare, se pot obţine amestecuri de acizi graşi (inferiori şi superiori), esteri, lactone şi substanţe nesaponificabile. Apele uzate conţin cantităţi însemnate de acizi minerali şi de săruri ale lor.

2. Antidăunători

Combaterea dăunătorilor cu ajutorul produselor chimice are drept scop să împiedice dezvoltarea populaţiilor de insecte, a ciupercilor, a bacteriilor şi a virusurilor care au influenţă dăunătoare asupra vieţii omului şi bunurilor sale economice.

Produsele au următoarele denumiri generale, după modul de acţiune: insecticide, acaricide, ovicide, fungicide, raticide, erbicide. Toate aceste produse sunt formate dintr-o substanţă activă şi substanţe ajutătoare (materiale de suport: caolin, talc, bentonită, ghips etc., emulgatori, muianţi, dizolvanţi, stabilizatori: clei, cazeină, gelatină, dextrină, răşini vegetale etc.). Prin cantitatea folosită şi scopul urmărit, cele mai importante substanţe sunt insecticidele, erbicidele şi fungicidele. Există antidăunători naturali şi de sinteză (anorganici şi organici). Din mulţimea

de substanţe chimice organice de sinteză, cu proprietăţi insecto-fungicide, se desprind prin importanţa producţiei mondiale, următoarele clase:

- hidrocarburi ciclice clorurate (hexaclorciclohexan „HCH" şi diclordifenil-tricloretan „DDT");
- insecticide dienice (clordan, aldrina, dieldrina etc.);
- esteri fosforici (parathion, malathion);
- nitroderivaţi (2,4-dinitrocrezol, 2,4-dinitro-6-sec-butil-fenol „dibutox");
- derivaţi fenoxiacetici (acid 2,4-diclor-fenoxi-acetic „2,4 D");

În general, în urma proceselor tehnologice, apele uzate se obţin la spălarea produsului de reacţie, la purificarea lui prin antrenare cu vapori, substanţe organice şi neorganice, suspensii sedimentabile sau uleioase.

3. Detergenţii

Mijloacele sintetice de spălare cunoscute sub denumirea comună de detergenţi sunt formate din substanţe superficial active care posedă o remarcabilă capacitate de curăţire şi o serie de substanţe ajutătoare în procesul spălării.

Însuşirile specifice de curăţire ale detergenţilor se datoresc structurii tipice a moleculei lor; aceasta fiind formată dintr-o grupare hidrofilă şi una hidrofobă, posedă proprietatea de a fi superficial activă. Cei mai importanţi reprezentanţi ai clasei de compuşi anioni activi sunt: alchilsulfatul de sodiu, alchilsulfonatul de sodiu, alchil-aril-sulfonatul de sodiu.

Apele uzate evacuate în urma procesului de fabricaţie nu rezultă decât de la spălarea instalaţiilor. Tot ca ape uzate industriale, pot fi considerate apele provenite de la diferite tipuri de spălătorii (de rufe, de vagoane şi cisterne de cale ferată, de ambalaje etc.).

4. Fabricarea substanţelor explozive

Prin exploziv se înţelege o substanţă sau un sistem de substanţe capabile să degaje căldură şi un volum mare de gaze (să detoneze) în urma unei transformări chimice bruşte. Substanţele cele mai importante care au aceste proprietăţi sunt: pulberea neagră, esteri ai acidului azotic din care face parte nitroglicerina, nitroceluloza, nitropentaeritrita, derivaţi aromatici etc.

Apele uzate cuprind acizi minerali, suspensii de nitroceluloză, nitroesteri, acid picric etc.

2.1.3.2. Ape uzate provenite de la industrializarea lemnului, stufului şi paielor

Industrializarea lemnului în vederea măririi valorilor produselor obţinute la tona de materii prime, se poate face fie prin utilizarea lui

pentru producţia de celuloză, hârtie şi fibre artificiale de vâscoză, fie prin fabricarea de plăci fibrolemnoase (PFL), placaje şi plăci aglomerate de lemn (PAL), utilizate pentru producţia de mobilă şi în industria construcţiilor.

La fabricarea anumitor sorturi de hârtie se utilizează celuloza rezultată din defibrilarea mecanică a lemnului, procesul tehnologic cuprinzând mai multe etape: obţinerea din pastă mecanică albă a hârtiei rezistentă dar puţin flexibilă, obţinerea de pastă mecanică brună folosită la fabricarea cartoanelor, procese în urma cărora rezultă ape uzate folosite la spălarea agregatelor.

În cazul celulozei obţinute tot din lemn prin fierbere specială, se obţin ape uzate rezultate în urma condensării vaporilor, soluţii uzate de fierbere şi ape de spălare a celulozei care conţin o parte organică ce se compune din lignină (greu oxidabilă) şi polizaharide (uşor oxidabile). Alături de acestea, apele mai conţin hidrogen sulfurat format prin descompunerea anaerobă a materiilor organice şi a unor compuşi organici cu sulf rezultaţi din procesul de fierbere.

2.1.3.3. Ape uzate provenite din industria petrolului

Acestea provin de la extracţia petrolului şi de la rafinării. Caracteristica acestor ape este conţinutul lor în ţiţei sau produse petroliere. Cele mai mari cantităţi provin din rafinăriile de petrol unde se folosesc cantităţi importante de apă în procesul tehnologic.

A. Extracţia petrolului

Ţiţeiul se extrage din sol prin intermediul sondelor executate cu sistemul umed. Odată cu ţiţeiul se aduc la suprafaţă ape de zăcământ puternic mineralizate – sărate – şi gaze. Gazele „bogate", separate sunt dirijate la instalaţia de dezbenzinare (sau degazolinizare). Separarea ţiţeiului de apa de zăcământ şi de sărurile dizolvate conţinute de aceasta, operaţie cunoscută sub numele de deshidratare şi respectiv desalinizare se realizează în parcul central de tratare şi de depozitare a ţiţeiului. Metodele de deshidratare şi de desalinizare se pot face prin două căi: fizică şi chimică. În urma acestor procese rezultă apa de zăcământ care are o compoziţie foarte variată determinată atât de factorii genetici, cât şi de natura zăcămintelor pe care le străbat în drumul lor spre suprafaţa solului. În compoziţia apelor de zăcământ intră săruri de Na, K, Mg, Ca şi Fe. În cantităţi mici se găsesc şi săruri ale metalelor alcalino-pământoase al căror conţinut este în raport invers cu conţinutul de carbonaţi şi bicarbonaţi. În afară de substanţele minerale enumerate, apele de zăcământ mai pot

conţine în soluţie CO_2 şi în unele cazuri cantităţi mici de SH_2, alături de hidrocarburi uşoare şi acizi naftenici.

O a doua categorie de ape uzate este reprezentată de apa provenită din decantarea noroiului de foraj, precum şi din apa rezultată de la curăţirea rezervoarelor de ţiţei.

Ultima categorie este reprezentată de apele provenite de la purjarea instalaţiilor de recircularea apei, acestea având un debit mic.

Dacă aceste tipuri de apă nu ar fi epurate şi ar fi deversate direct în emisar, acestea pot avea acţiune dăunătoare, atât asupra ecosistemelor acvatice, cât şi asupra uzinelor termoelectrice etc.

B. Apele uzate de la industria prelucrătoare de petrol

1. Rafinăriile de petrol

În ultimii ani, folosirea derivatelor petroliere nu s-a limitat numai la scopuri energetice ci a căpătat o mare pondere în industria chimică, producţia mondială de ţiţei crescând în mod corespunzător.

În acest sens, schemele tehnologice ale rafinăriilor pot avea mai multe variante, după materiile prime prelucrate, precum şi după calităţile şi cantităţile de produse comerciale stabilite. În urma acestor procese de producţie rezultă ape tehnologice bogate în produse petroliere libere (plutitoare), produse petroliere semisolubile, emulsii de tipul apă-ulei, emulsii stabilizate cu ajutorul substanţelor superficial active, hidrocarburi legate chimic şi hidrocarburi absorbite pe substanţele de suspensie.

Astfel, se regăsesc într-un conţinut mare, clorura de sodiu cantităţi mici de fenoli şi sulfuri, acid sulfuric uzat şi ape de spălare alcaline.

2. Industria petrochimică

Este greu de stabilit o limită între industria petrochimică şi industria organică de sinteză, acestea practic confundându-se.

Se consideră ca produse petrochimice, substanţele la care materia primă de bază este formată din derivate provenite de la distilarea ţiţeiului sau din gazele naturale, astfel încât industria petrochimică formează 60% din producţia de cauciuc sintetic şi fibre sintetice. O altă ramură a acestei industrii o reprezintă sinteza detergenţilor, problemă care a fost tratată în subcapitolul anterior.

În urma proceselor tehnologice rezultă hidrocarburi alifatice şi aromatice, hidrocarburi clorurate, alcooli, esteri, aldehide şi acizi organici.

2.1.3.4. Ape uzate provenite din industria textilă

Industria textilă include o serie de ramuri cu sectoare diferenţiate prin materia primă care se prelucrează, respectiv in, cânepă, bumbac, lână, mătase naturală şi vegetală, fibre sintetice.

A. Prelucrarea fibrelor vegetale (bumbac, in și cânepa)

Procesele tehnologice constau în spălare, filatură, țesătorie, albire, vopsire, încleiere, mercerizare, imprimare, apretare etc.

În urma proceselor tehnologice, în apele uzate sunt deversați următorii poluanți: amoniac, hidrogen sulfurat, compuși fenolici, crom și detergenți etc.

B. Prelucrarea fibrelor animale (lână, mătase)

Aceasta se execută în aceeași întreprindere cuprinzând mai multe faze: spălarea, sortarea, curățirea de impurități, clătirea, prelucrarea prin filare și țesutul. În urma tuturor acestor procedee rezultă grăsimi, diverse impurități (nisip, bălegar, scaieți, praf), uleiuri minerale sulfonate, săpunuri, fibre de lână, precum și bacterii.

Materia primă în întreprinderile care produc mătasea naturală o constituie gogoșile viermilor de mătase. Procesul tehnologic de prelucrare constă în omorârea nimfelor, uscarea gogoșilor; după aceea acestea sunt trimise la filaturi, urmând în continuare fluxul clasic în industria textilă, respectiv țeserea și finisarea.

Pentru fabricarea mătăsii artificiale se utilizează drept materie primă celuloza care este transformată în mătase artificială prin procedeul vâscoză.

Apele uzate rezultate în urma acestor prelucrări conțin substanțe organice, hidrogen sulfurat, perhidrol, resturi de coloranți.

C. Prelucrarea fibrelor sintetice

Fibrele sintetice sunt produse obținute prin polimerizarea sau prin condensarea hidrocarburilor și a altor substanțe organice. Predomină în special fibrele sintetice de tipul poliamidic, polinitrilacrilic și poliesteric. Procesele tehnologice care conduc la formarea acestor fibre sintetice, precum și modul în care rezultă apele uzate și caracteristicile acestora au fost prezentate anterior. Aceste fibre sunt prelucrate în amestec cu bumbac, lână sau mătase.

2.1.3.5. Apele uzate din industria pielăriei

Industria pielăriei are în primul rând drept scop pregătirea materiei prime, respectiv a pielii, operație ce se realizează în cadrul sectorului de tăbăcărie și apoi prelucrarea acestei materii prime pentru a fi transformată în produs finit, operație cu care se ocupă sectorul prelucrător.

Procesele tehnologice din cadrul industriei pielăriei le vom prezenta, schematic, după cum urmează: după jupuire și răcire pielea este supusă unui proces de conservare prin care se urmărește nu atât distrugerea bacteriilor cât frânarea dezvoltării lor. După conservare intră în procesul

de fabricaţie, care poartă numele de tăbăcire. În funcţie de procesul de prelucrare, pielea poate fi folosită astfel:

- prelucrată mineral - se utilizează pentru feţele de încălţăminte;
- prelucrată vegetal - pentru confecţionarea tălpilor;
- prelucrată foarte fin - pentru mânuşi;
- argăsită - pentru blănuri.

Aceasta este una dintre industriile mari poluatoare, a căror ape uzate evacuate trebuie tratate foarte bine prin procesul de epurare. În urma proceselor tehnologice la care participă o serie de reactivi, pielea ajunge la categoriile menţionate mai sus. Dintre reactivi se utilizează hidroxizi, sulfuri, substanţe aminice, acide sau reducătoare, utilizându-se drept componente biologice fermenţi.

Apele uzate rezultate din procedeele de tăbăcire, mai sus menţionate, conţin în general substanţe folosite în cadrul operaţiilor respective, şi anume:

- substanţe organice putrescibile (bucăţi de piele, fibre de piele, gelatină);
- suspensii organice neputrescibile (bucăţi de piele tăbăcită sau vopsită);
- suspensii industriale (hidroxid de calciu, sulfură de calciu, carbonat de calciu, nisip);
- substanţe chimice dizolvate;
- substanţe organice în soluţie (substanţe albuminoide, săruri de acizi organici, detergenţi);
- substanţe flotant (păr, grăsime).

Alături de acestea mai rezultă şi substanţe toxice: hidrogen sulfurat, sulfură de sodiu, compuşi de crom etc.

2.1.3.6. Ape uzate din industria alimentară

Industria alimentară cuprinde fabricile a căror producţie principală sunt produsele comestibile, pentru consumul uman sau animal. Apele uzate pot proveni din diferite sectoare de produse alimentare, şi anume: industria cărnii, prelucrarea peştelui, fabricarea conservelor de fructe şi legume, fabricarea băuturilor nealcoolice şi a siropurilor, fabricarea uleiurilor vegetale şi a margarinei, fabricarea amidonului şi a glucozei, colectarea şi industrializarea laptelui, fabricarea produselor de fermentaţie (malţ, bere, alcool, drojdii, antibiotice), fabricarea zahărului din sfeclă şi prelucrarea deşeurilor animale şi vegetale.

În general, procesele tehnologice pentru fabricarea produselor alimentare constau în următoarele faze: spălarea materiei prime,

îndepărtarea părților necomestibile, prepararea produselor alimentare propriu-zise și ambalarea produsului finit.

A. Apele rezultate din prelucrarea produselor de origine animală

1. Industria cărnii

Apele uzate din industria cărnii provin de la țarcurile de vite, grajduri, abatoare și secții de prelucrare a cărnii și subproduselor. Acestea conțin: excremente animale, material fibros (fân), furaje și nisip. La abatoare, succesiunea operațiilor tehnologice este următoarea: sacrificarea, jupuirea de piei și de blană a vitelor, a viteilor și a oilor, opărirea porcilor și răzuirea părului, scoaterea măruntaielor, curățarea, spălarea, uscarea și expunerea pentru răcire, sărarea pieilor și depozitarea până la expedierea lor la tăbăcării sau blănării.

Cantitățile de ape evacuate de la abatoare sunt mai mici decât de la combinatele de carne. Acestea conțin fragmente de carne, sânge, grăsime, urină, excremente, resturi de furaje și cantități mici de paie și păr. Compoziția apelor uzate este asemănătoare cu cea a apelor menajere, însă sunt mult mai concentrate și conțin aproape numai substanțe organice, atât în suspensie cât și în soluție.

2. Industria prelucrării peștelui

Aceasta cuprinde pescăriile de mare și de țărm, întreprinderile care fabrică conserve, fileuri, marinată și afumături de pește, precum și făină și ulei de pește. O parte din apele impurificate rezultă imediat după descărcarea peștelui din compartimentele de depozitare, a navelor de pescuit, și conțin sare, solzi, sânge, ulei, substanțe proteice.

Conservele de pește se prepară atât simplu, cât și în amestecuri cu diferite legume; de aceea în funcție de sorturile de conserve fabricate vor rezulta ape uzate de la prelucrarea peștelui sau de la prelucrarea legumelor.

Aceste ape sunt încărcate cu solzi de pește, fragmente din pielea peștelui, aripioare. Rezultă în continuare reziduuri, respectiv intestine, capete, oase, unele fiind recuperate și livrate fabricilor de făină de pește. Toate acestea încarcă apele uzate, care au o tendință accentuată de fermentare.

În cazul în care peștele este direcționat către afumători sau fabricile de conserve, apele rezultate conțin resturi de pește, grăsimi, substanțe albuminoide, acid acetic, detergenți și sosuri.

3. Colectarea și industrializarea laptelui

În operațiile de prelucrare a laptelui și a produselor derivate, apa este folosită pentru spălarea recipientelor, a instalațiilor și a încăperilor, pentru spălarea untului și a unor brânzeturi, precum și pentru răcirea produselor

și a schimbătoarelor de căldură de la instalațiile frigorifice sau de la cele de evaporare.

Apele uzate evacuate de la prelucrarea laptelui constau din:

- produse brute sau prelucrate alterate (înghețate, fermentate etc.) care nu sunt valorificate;
- produse secundare nevalorificate (zară de unt, lapte smântânit, zer);
- scurgeri sau deversări de produse datorate exploatării neatente;
- ape de spălare și de clătire a bidoanelor, cisternelor, sticlelor, borcanelor și utilajelor;
- ape de spălare a pardoselilor;
- ape de condens și condensate de la instalațiile de evaporare în vid;
- ape de la răcitoare, instalații frigorifice și cazane de aburi.

B. Ape uzate rezultate de la prelucrarea produselor de origine vegetală

1. Fabricarea conservelor de fructe și legume

În general, fabricile de conserve, de fructe și legume au o activitate intensă sezonieră, campania desfășurându-se din lunile mai și până în octombrie. În restul anului, aceste fabrici produc unele semifabricate, sau își schimbă profilul. Deoarece legumele și fructele se degradează repede, necesită condiții de ambalare speciale și o utilizare rapidă după recoltare.

În funcție de materia primă folosită și de tehnologie, apele uzate rezultă de la spălarea fructelor și a legumelor crude, cu ocazia operațiilor de decojire și tăiere, de la fierbere și sterilizare, răcirea borcanelor sau a cutiilor de conserve, spălarea instalațiilor și a spațiilor de producție etc.

Aceste ape conțin impurități predominante în substanțe organice, cantități relativ scăzute de azot și fosfor, compușii toxici fiind absenți.

2. Fabricarea băuturilor răcoritoare (nealcoolice)

Termenul de „băuturi răcoritoare" se referă la băuturile nealcoolice care sunt în general îndulcite, aromate, colorate, acidulate, care conțin uneori substanțe minerale și sunt saturate artificial cu dioxid de carbon. Materiile prime din care se fabrică majoritatea băuturilor răcoritoare sunt: apă, zahăr, dioxid de carbon, acizi, arome, coloranți și săruri.

Sursa cea mai importantă de ape uzate rezultate în urma acestor procese o constituie spălarea sticlelor, a fructelor, a utilajelor și a pardoselilor. Apele au un caracter slab acid, cu miros aromatic și un conținut variabil de suspensii.

3. Fabricarea uleiurilor vegetale și a margarinei

Procesele tehnologice de extracție a uleiului pentru scopuri alimentare prezintă mai multe faze, în funcție de calitatea acestuia

rezultând o serie de ape uzate ce conțin uleiuri, emulsii de grăsimi impure, materii organice azotoase etc.

În cazul fabricării margarinei din uleiuri vegetale hidrogenate sau printr-un amestec de grăsimi vegetale și animale hidrogenate prin emulsionare cu lapte degresat artificial, pot rezulta ape uzate cu un conținut ridicat de grăsimi.

4. Fabricarea amidonului și a glucozei

Amidonul se fabrică din două grupe principale de produse vegetale, și anume:

- din tuberculi sau rădăcini: cartofi, rădăcini de manioc sau de tapioca;
- din semințe, în special de cereale: porumb, grâu, orez, secară și orz.

Se mai poate fabrica și din castane sau din pulpa palmierului sago.

La noi în țară, materiile prime sunt cartofii și porumbul.

Producerea amidonului din cartofi urmărește separarea prin mijloace mecanice a amidonului din tuberculii de cartofi.

În procesul tehnologic de obținere a amidonului sunt folosite cantități mari de apă, sursa cea mai importantă de poluare fiind apa proteică, care contribuie cu circa 52% la cantitatea de impurități evacuate, conținând o cantitate mare de substanțe organice solubile și insolubile, ușor fermentescibile, cât și o mică parte de săruri organice (potasiu și fosfor).

Amidonul din porumb se extrage printr-un proces tehnologic constând în înmuierea porumbului, sitare, flotare și centrifugare care separă părțile componente ale bobului (germene, fibre, gluten și amidon).

Amidonul separat este purificat prin spălare pentru a-l elibera de substanțele solubile, apoi este uscat. Apa de spălare a amidonului este singura apă de spălare introdusă în procesul de fabricare a amidonului, iar apa de la înmuierea porumbului este singurul lichid evacuat.

5. Fabricarea zahărului din sfeclă

La noi în țară zahărul se fabrică numai din sfecla de zahăr. Principalele operații care intervin în fabricarea zahărului din sfeclă sunt: transportul și spălarea sfeclei, difuzia, purificarea, evaporarea, fierberea și separarea cristaleior.

În urma acestui proces rezultă următoarele tipuri de ape uzate:

- de transport și de spălare a sfeclei;
- de la difuzia și presarea tăiețeilor;
- de condens și barometrice;
- surse din nămolurile formate la purificarea zemii și la spălarea fibrelor și a pânzelor filtrante;

- reziduuri de la prelucrarea melasei;
- de spălare a bioxidului de carbon şi de răcire a agregatelor;
- de la regenerarea schimbătorilor de ioni utilizaţi la purificarea zemurilor;
- menajere.

În general, aceste ape sunt bogate în material pământos, materii minerale insolubile, substanţe organice dizolvate sau în dispersie coloidală, substanţe proteice şi alte combinaţii cu azot, pentozan, acid oxalic, pectină şi săruri minerale.

Materialele insolubile se găsesc în concentraţii relativ mari şi constau în majoritate din fragmente de pulpă de sfeclă.

C. Ape uzate de la fabricarea produselor de fermentaţie

Industriile fermentative sunt acelea în care se utilizează acţiunea microorganismelor (drojdii, mucegaiuri, bacterii) pentru obţinerea unui produs. Acţiunea microorganismelor constă dintr-un lanţ de procese biochimice în cursul cărora are loc solubilizarea unor hidraţi de carbon şi proteine din materia primă şi utilizarea lor pentru sinteza unor noi produşi.

Procesele de fermentaţie folosite la scară industrială sunt foarte numeroase. Dintre acestea se poate menţiona: fabricarea berii, producerea vinurilor, fabricarea rachiurilor şi a spirtului, fabricarea drojdiei de panificaţie şi a drojdiilor furajere, fabricarea unor acizi organici (citric, acetic), fabricarea unor dizolvanţi (acetonă, butanol), fabricarea brânzeturilor, conservarea unor produse de carne, fabricarea antibioticelor, topitul inului şi al cânepii etc.

În continuare sunt tratate procesele de fermentaţie aplicate hidraţilor de carbon.

1. Fabricarea malţului

Malţul se fabrică mai ales din orz. Orzul este curăţat de impurităţi prin cernere şi desprăfuire, cu aer, apoi prin spălare cu apă. Praful antrenat pneumatic este reţinut de asemenea prin spălare cu apă. Orzul curăţat este muiat prin scufundare în apă; în această operaţie boabele preiau cam 40-50% apă faţă de greutatea lor. Boabele muiate, aşezate pe suprafeţe fixe sau mobile, bine aerate, încolţesc (germinează); cu acest prilej, în bob se formează enzime (diastaze sau amilaze) capabile să transforme (să hidrolizeze) amidonul în monozaharide (maltoză) şi dextrine. Procesul continuă, fiind utilizat de fabricile de bere – malţ scurt, şi pentru fabricile de spirt – malţ lung.

În cursul fabricării malţului, cea mai mare cantitate de apă uzată şi cel mai mare aport de impurităţi se evacuează din operaţia de înmuiere. Aceste ape conţin substanţe dizolvate (zaharuri, gume, proteine, săruri

minerale), cât şi impurităţi insolubile (resturi de pământ, praf, grăunţe, coji).

2. Fabricarea berii

Berea se prepară prin fermentaţia alcoolică a extractului apos obţinut din malţ simplu sau amestecat cu cereale. Cerealele sunt măcinate şi opărite sau fierte cu apă, după care se amestecă cu malţ măcinat pentru transformarea amidonului în maltoză şi dextrină. Extractul obţinut este separat prin filtrare de resturile insolubile de malţ şi coji, formate mai ales din proteine şi materiale fibroase. Extractul sau mustul de bere, la care se adaugă şi apa de spălare a insolubilelor reţinute pe filtre, se amestecă cu hamei şi se fierbe pentru distrugerea diastazei şi precipitarea proteinelor, precum şi pentru extracţia substanţelor cu gust amărui din hamei. Resturile de hamei sunt reţinute prin filtrare, iar mustul filtrat este limpezit prin decantare (separare de precipitate de proteine, tananţi, resturi de hamei) şi răcit, după care este însămânţat cu cultură de drojdie selecţionată (după tipul de bere dorit) şi lăsat să fermenteze în căzi. Drojdia formată în cursul fermentării este separată, spălată şi filtrată. Apele uzate conţin impurităţi organice, reziduuri apoase concentrate etc.

3. Fabricarea alcoolilor de fermentaţie

Materiile prime pentru fabricarea alcoolilor prin fermentaţie, sunt produse bogate în hidraţi de carbon, ca melasa de zahăr, cerealele şi cartofii, fructele dulci şi uneori şi zerul din lapte.

Alcoolul etilic se obţine prin fermentarea zaharurilor sub influenţa enzimelor produse de drojdie (*Saccharomyces cerevisiae*). Din aceleaşi materii prime se poate obţine butanol şi acetonă, dacă fermentaţia este realizată cu *Clostridium acetobuthylicum*. Alcoolul se poate obţine şi prin fermentarea leşiilor sulfitice de la fabricarea celulozei, bogate în monozaharide formate prin hidroliza lemnului din apele de la fabricarea plăcilor fibrolemnoase şi din hidrolizatele anume obţinute prin tratarea lemnului cu acizi.

În cazul când hidraţii de carbon din materia primă sunt polizaharide (amidon din cereale, lemn), acestea sunt hidrolizate în prealabil în dizaharide sau monozaharide, cu ajutorul preparatelor enzimatice (malţ) sau al acizilor minerali. Soluţia de zaharuri este fermentată la alcool cu ajutorul drojdiei. Soluţia de alcool obţinută, cu o concentraţie până la 7% capătă utilizare ca atare în cazul vinurilor sau este distilată pentru concentrarea alcoolului la fabricarea rachiurilor şi a spirtului.

Cantitatea şi caracterul apelor uzate formate la fabricarea prin fermentare a produselor alcoolice depinde în foarte mare măsură de felul

materiei prime, de produsul fabricat şi de utilajul şi tehnologia de producţie.

În general, componenţii din apele uzate constau din resturi de materie primă şi substanţe formate în timpul fermentaţiei, cum ar fi: borhot provenit din distilarea vinului, distilerii de fructe, distilarea spirtului din cartofi, borhoturi de melasă etc.

4. Fabricarea drojdiilor

Procesul de obţinere a drojdiilor este asemănător cu acela pentru producere a alcoolilor prin fermentaţie, inclusiv a berii; în primul caz, produsul urmărit este masa de drojdie pe materia primă, iar în al doilea, produsul activităţii drojdiilor, alcoolul.

Pentru fabricarea drojdiei pentru panificaţie, se foloseşte drept materie primă, mai ales melasa, care după diluare şi îmbogăţire cu săruri de amoniu şi fosfaţi este sterilizată şi apoi însămânţată cu o cultură de drojdie ce este lăsată să crească în condiţii anaerobe în mai multe trepte; procesul este astfel condus încât să se formeze cât mai multă drojdie şi alcool puţin (circa 1%). Drojdia formată este separată şi spălată prin mai multe operaţii de centrifugare şi filtrare. Cea mai mare parte a impurităţilor se evacuează cu apele de separare şi spălare a drojdiei; la aceasta se adaugă apele de spălare a încăperilor şi vaselor.

Drojdiile furajere se obţin în mod asemănător. În acest caz se folosesc drept materii prime, în afara melasei, diferite reziduuri concentrate, bogate în hidraţi de carbon, cum sunt borhoturile de la fabricarea spirtului, leşiile sulfitice de la fabricarea celulozei, apele de la obţinerea pastei pentru plăcile fibrolemnoase, hidrolizatele de lemn, zerul etc.; şi în acest caz, apele uzate constau mai ales din lichidul obţinut după separarea drojdiei.

Aceste ape, deşi nu au o mare capacitate poluantă, au un conţinut prea mic de substanţe organice cu valoare nutritivă, pentru ca recuperarea lor drept furaj, prin concentrare şi uscare, să fie avantajoasă.

D. Apele uzate de la prelucrarea deşeurilor vegetale

La prelucrarea produselor animale şi vegetale pentru diferite scopuri rezultă deşeuri sau produse secundare care sunt valorificate la rândul lor; cu acest prilej se formează ape uzate, impurificate, mai ales cu substanţe organice.

1. Fabricarea pectinei

Pectina sau materiile pectice sunt substanţe care au însuşirea de a se îmbiba cu apă multă, formând geluri transparente sau peltele. Pectina este foarte răspândită în vegetale. Astfel, în unele fructe (mere, zmeură) şi în

sfeclă, se găsesc pectine solubile, alături de pectine insolubile; acestea din urmă se pot solubiliza, de asemenea, la fierbere îndelungată cu apă acidulată.

Pectinele se folosesc mai ales în industria alimentară, la fabricarea marmeladelor, a jeleurilor, a bomboanelor, precum şi în industria textilă. Pectinele se fabrică mai ales din resturi de mere şi din tăiţei de sfeclă epuizaţi.

În urma desfăşurării proceselor tehnologice specifice fiecărui produs rezultă ape uzate care conţin materii prime, alcooli etc.

O altă serie de ape uzate rezultă din prelucrarea părului, perilor şi penelor; cadavrelor de animale; făinii de peşte; cleiului de piele; cleiului de oase; gelatinei; săpunurilor.

2.1.3.7. Ape uzate din industria chimiei anorganice

Din punct de vedere al cantităţilor de produse fabricate, ramura chimiei anorganice ocupă primul loc în industria chimică. Volumul apelor consumate şi evacuate este ridicat, reprezentând câteva zeci sau sute de metri cubi la tona de produs. Cea mai mare parte din apă este însă consumată pentru răcirea produselor intermediare şi finite, astfel încât nu este impurificată şi poate fi refolosită după răcire.

În continuare sunt prezentate apele uzate din industria acizilor minerali, a îngrăşămintelor cu azot şi fosfor, precum şi cele de la fabricarea unor pigmenţi minerali.

A. Ape uzate de la fabricarea acizilor şi pigmenţilor minerali

1. Fabricarea acizilor minerali

Fabricarea acizilor minerali ocupă un loc foarte important în producţia industriei chimice în ceea ce priveşte tonajul. La fabricarea acestor acizi se înregistrează consumuri mari de apă. Deşi cea mai mare parte din apa consumată serveşte pentru răcire şi deci poate fi recirculată, de la fabricarea acizilor minerali se evacuează şi ape impurificate cu săruri şi acizi, provenite mai ales de la spălarea utilajelor şi a halelor de fabricaţie.

Principalii acizi minerali produşi în industria chimică sunt: acizii sulfuric, clorhidric şi azotic.

a. Acidul sulfuric folosit în cantităţi mari la fabricarea îngrăşămintelor (superfosfaţi, sulfaţi de amoniu), a coloranţilor, a explozivilor etc. se obţine prin oxidarea dioxidului de sulf la trioxid de sulf, urmată de dizolvarea acestuia din urmă în apă. În prezent, acidul sulfuric se fabrică aproape exclusiv prin procedeul de contact, în care

oxidarea bioxidului de sulf se realizează în prezenţa catalizatorilor de platină.

Apele uzate impurificate rezultă din spălarea filtrelor uscate cu acid sulfuric diluat, acestea antrenând impurităţi decantate şi evacuate sub formă de nămol. Se mai evacuează ape de spălare periodică a instalaţiilor şi a încăperilor.

Haldele de cenuşă care rezultă de la prăjirea piritelor constituie de asemenea o posibilă sursă de impurificare a apei. La contactul cenuşilor cu apa din precipitaţii şi cu aerul atmosferic se formează acid sulfuric liber şi sulfaţi metalici care pot fi antrenaţi fie în pânza freatică, fie în apele de suprafaţă.

b. Acidul azotic se obţine prin oxidarea amoniacului cu oxigen din aer în prezenţa catalizatorilor. Prin absorbţia în apă a oxizilor de azot formaţi rezultă o soluţie apoasă de acid azotic. Singurele ape impurificate evacuate sunt cele de spălare a utilajelor şi a pardoselilor.

c. Acidul clorhidric poate fi obţinut prin mai multe procedee, cum ar fi:

- sinteză directă din hidrogen şi clor;
- tratarea clorurii de sodiu cu acid sulfuric;
- clorurarea combinaţiilor organice.

Prin aceste procedee se formează în prima fază acidul clorhidric gazos care este absorbit de apă. Indiferent de procedeul utilizat, cantitatea de ape uzate este mică, iar încărcarea cu impurităţi scăzută.

2. Fabricarea pigmenţilor minerali

Oxidul galben de fier se obţine prin oxidarea fierului metalic cu aer în prezenţa suflatului feros. Apele uzate sunt impurificate cu sulfaţi sau cloruri de calciu sau sodiu în funcţie de materiile prime şi neutralizanţii utilizaţi.

Albastrul de Berlin rezultă prin reacţia dintre ferocianura de potasiu şi sulfatul feros urmată de oxidarea cu clorat de potasiu a ferocianurii feroase formate la ferocianură ferică, cunoscută sub numele de „Albastru de Berlin". Impurificarea apei se datorează ionilor de ferocianură şi suspensiilor.

Verdele de crom rezultă din calcinarea bicromatului de potasiu cu acid boric, urmată de fierberea cu apă. Apele uzate rezultate conţin boraţi. Galbenul de crom se fabrică prin amestecarea soluţiilor de bicromat de potasiu şi acetat de plumb. Apele uzate sunt impurificate cu acetat de potasiu şi urme de crom hexavalent.

B. Ape uzate de la fabricarea produselor clorosodice

1. Fabricarea carbonatului de sodiu

În procesul amoniacal, carbonatul de sodiu se obține prin tratarea soluțiilor concentrate de clorură de sodiu cu amoniac și bioxid de carbon. Din procesul de fabricație rezultă următoarele categorii de ape uzate: nămoluri separate la purificare, ape de spălare a bioxidului de carbon, leșii rămase după recuperarea amoniacului, nămoluri de carbonat de calciu etc.

2. Fabricarea hidroxidului de sodiu prin electroliză

Prin electroliza soluțiilor apoase de clorură de sodiu se obține o soluție de hidroxid de sodiu și clor gazos. Soluția de hidroxid este concentrată prin evaporare pentru obținerea hidroxidului de sodiu solid. Clorul este lichefiat.

Apa uzată conține resturi de hidroxid de sodiu și impurități, putând fi evacuată în emisare după o simplă epurare mecanică.

C. Ape uzate de la fabricarea îngrășămintelor minerale

1. Fabricarea îngrășămintelor cu azot

Produsul de bază pentru fabricarea îngrășămintelor cu azot îl constituie amoniacul, din care se obține acidul azotic, ureea și azotatul de amoniu. Amoniul se produce prin sinteză la temperatură și presiune ridicate, în prezența catalizatorilor dintr-un amestec format dintr-o parte azot și trei părți hidrogen.

Singurele ape impurificate sunt cele de la spălarea instalațiilor și a halelor de fabricație, precum și leșiile alcaline epuizate de la spălarea finală a bioxidului de carbon din gazul de sinteză.

Drept ape impure de la fabricarea azotatului de amoniu și a ureei sunt considerate atât apele care rezultă în urma condensului de la instalațiile de evaporare (impurificat cu amoniac liber și săruri de amoniu), cât și apele de spălare a instalațiilor.

Dintre poluanții evacuați în urma procesului tehnologic enumerăm: amoniacul, hidroxidul de sodiu, cuprul.

Amoniacul constituie principala impuritate din apele uzate de la fabricarea îngrășămintelor cu azot, care au efecte vătămătoare asupra faunei și florei din emisar. Efectele toxice se datorează amoniacului liber, ionul de amoniu fiind inofensiv.

2. Fabricarea îngrășămintelor cu fosfor

Superfosfatul de calciu este cel mai răspândit îngrășământ cu fosfor și se obține prin descompunerea cu acid sulfuric a fosfaților naturali, cum sunt apatitele și fosforitele. Gazele cu un conținut de acid fluosilicic degajate din reacția acidului sulfuric cu apatita sunt absorbite în apă. Acidul fluosilicic este reținut în apă în proporție de până la 99%. Prin

tratarea acestei soluţii cu clorură de sodiu rezultă fluosilicat de sodiu insolubil, care se separă prin centrifugare. Soluţia rămasă, cu un conţinut de 3-4 % acid clorhidric, 2% clorură de sodiu şi cca. 0,15% fluosilicat de sodiu, reprezintă principala apă uzată de la fabricarea superfosfatului. La aceasta se mai adaugă apa folosită pentru reţinerea prafului degajat la măcinarea superfosfatului.

2.1.3.8. Ape uzate din industria minieră

A. Ape uzate de la extracţia şi prelucrarea cărbunilor

1. Ape de mină

La extracţia cărbunelui, indiferent dacă straturile de cărbune se găsesc la adâncimi mai mari sau mai mici în galeriile de mină, se adună apă subterană provenită din straturile acvifere. Pentru menţinerea minei în stare de exploatare, apele trebuie drenate şi pompate în exterior.

Cantitatea şi calitatea apelor de mină sunt legate de proprietăţile geologice ale straturilor exploatate. Apele de la minele de huilă sunt, de cele mai multe ori, limpezi şi curate astfel că pot fi evacuate direct în emisar. În unele cazuri, apele de mină pot avea un caracter acid, fie prin prezenţa acidului sulfuric liber, fie prin descompunerea sărurilor de fier, alteori pot fi impurificate cu materii în suspensie (argilă sau particule de cărbune).

Pe lângă impurificarea cu materie în suspensie, apa conţine şi o serie de substanţe dizolvate provenite din spălarea straturilor prin care au fost circulate apele de infiltraţie acumulate în galerii. Astfel, apele de mină pot fi impurificate cu cloruri de sodiu, calciu, magneziu, sulfat de fier şi în cazuri mult mai rare cu săruri de bariu şi de stronţiu. Prezenţa unor straturi ce conţin pirită, conduce la formarea unor ape de mină cu conţinut de săruri metalice (sulfat feros şi feric, sulfat de nichel şi magneziu, compuşi de arsen).

Fierul, în apele de mină, provine din reacţia apei şi a oxigenului cu pirita, care se găseşte asociată cu cărbunele. Caracteristicile fizico-chimice ale apelor de mină, depind în cea mai mare măsură de condiţiile locale şi variază de la o regiune la alta.

2. Apele uzate provenite de la umplerea hidraulică a galeriilor de mină

După terminarea exploatării minei (sau a unei galerii) asigurarea contra prăbuşirii acesteia se face prin umplerea hidraulică cu nisip, steril sau alte materiale. Sunt rare cazurile când minele au la dispoziţie nisip curat; de aceea, drept material de umplutură se foloseşte de cele mai multe ori sterilul de la prelucrarea cărbunilor. În cazul utilizării sterilului în

mină, se formează ape conţinând multe impurităţi de natură minerală. Prin repomparea la suprafaţă a acestor ape se antrenează şi o parte din materialul solid. Pentru recuperarea sterilului ce ar putea fi antrenat cu apele pompate la suprafaţa, se construiesc decantoare subterane unde materialul solid se depune cu uşurinţă şi este reutilizat la umplere.

3. Ape uzate de la preparaţiile de cărbuni

Procesele tehnologice utilizate în preparaţiile de cărbune au drept scop pregătirea materialului brut extras din mină pentru utilizare, prin operaţii care urmăresc separarea cărbunelui de materialul steril (şist steril), precum şi sortarea după granulometrie şi după conţinutul de cenuşă a particulelor de cărbune.

În funcţie de procedeele de sortare există mai multe tipuri de ape încărcate diferit (nămol, filtratul de la filtrele cu vid, argilă, praf de cărbune).

În cazul exploatărilor carbonifere de la Petrila şi Lupeni, s-au pus în evidenţă în apele uzate fenoli, flotanol etc.

B. Ape uzate de la extracţia şi prepararea minereurilor

1. Apele de mină

Prin executarea lucrărilor de construcţie a unei mine (galerii, puţuri, suitori) şi prin lucrările de excavare a minereului (abataje), se nasc goluri subterane; acestea, coborând sub nivelul hidrostatic al regiunii, drenează apele subterane existente.

La apele subterane se mai adaugă şi cantităţi mici din apa introdusă de la suprafaţă pentru perforajul umed şi pentru răcirea compresoarelor sau altor utilaje. Toate acestea formează apele de mină.

Numai în rare cazuri, când lucrările miniere sunt situate deasupra nivelului hidrostatic şi într-o regiune cu climat arid nu apar ape de mină; în toate celelalte cazuri, odată cu crearea minei apar şi apele de mină.

În scopul evacuării lor, apele de mină sunt colectate în bazine şi prin pompare sunt evacuate la zi pe căile de legătură a minei cu suprafaţa (galerii, puţuri).

Enumerăm în continuare câteva caracteristici ale acestor ape:

- *debitul* este în strânsă legătură cu debitul apelor de infiltraţie şi variază în timpul anului în funcţie de volumul precipitaţiilor;
- *turbiditatea* este una din caracteristicile importante datorită substanţelor în suspensie (argilă, nisip);
- *temperatura* este de asemenea variabilă cu adâncimea;
- *compoziţia chimică* este foarte variabilă în funcţie de natura şi caracteristicile zăcămintelor, de fenomenele de dezagregare,

descompunere, dizolvare, depunere în condiţiile climatului şi locului considerat;

Apele de mină sunt ape nocive datorită proprietăţilor mai sus amintite, îndeosebi prin turbiditate, pH acid, săruri ale unor metale grele şi uneori bacterii patogene.

2. Apele uzate de la prelucrarea minereurilor

Industria minieră prin ramura de preparare a minereurilor, consumă cantităţi importante de apă, datorită faptului că majoritatea proceselor tehnologice de concentrare a substanţelor minerale utile se realizează în mediu umed.

Raportul solid/lichid pentru diferitele procedee umede de preparare variază între limite foarte largi (de la 1/3 la 1/20 şi uneori chiar mai mult) şi, ţinând seama că anual se prelucrează la noi mai multe milioane de tone de minereuri prin diverse procedee umede, cantităţile de apă rezultată din uzinele de preparare reprezintă zeci de milioane de metri cubi.

Minereurile pot fi: neferoase – prelucrându-se în vederea obţinerii concentratelor metalifere (cu Pb, Zn, Cu, Fe) –, în urma cărora rezultă ape uzate bogate în fenoli, săruri de metale grele, xantaţi, dithiofosfaţi, ioni CN sub formă de cianuri simple sau complexe în cantitate redusă; auroargintifere – se prelucrează prin metode de concentrare diferite, după modul de prezentare a aurului –, în urma cărora rezultă ioni de CN sub formă de cianuri simple sau complexe (în cantitate mare), metale grele (sulfaţi solubili), arsen, mercur metalic fin dispersat; minereuri nemetalifere – se prelucrează prin metoda flotaţiei –, dintre acestea fac parte nisipurile caolinoase, bauxita etc., care sunt îmbogăţite sau înnobilate prin operaţii de simplă spălare, din care rezultă totuşi ape uzate cu suspensii, cel mai adesea de natură coloidală.

2.1.3.9. Ape uzate din industria siderurgică şi metalurgică

A. Ape uzate de la cocsificarea şi semicocsificarea cărbunilor

1. Cocsificarea (carbonizarea cărbunilor)

Reprezintă procesul de fabricare a cocsului prin descompunerea termică a cărbunelui, în absenţa aerului, la temperaturi de 1000-1400^{0}C. Deşi produsul principal al cocsificării este cocsul, din procesul tehnologic mai rezultă gaze de cocs, gudron şi apă amoniacal-fenolică, subproduse foarte importante pentru industria chimică organică.

Deoarece atât cocsul cât şi gazul de cocserie (epurat) se pot consuma integral în cadrul unui combinat siderurgic, uzinele de fabricare a cocsului fac parte de obicei din cadrul acestor combinate, deşi prin prelucrarea ulterioară a gudronului şi a apei amoniacal-fenolice şi prin absorbţie din

gaz a produşilor conţinuţi (amoniac, benzen, hidrogen sulfurat etc.) se obţin o gamă de produse finite sau subproduse folosite în industria chimică organică de sinteză.

Apele uzate (impurificate) din uzinele cocsochimice reprezintă o grupă importantă de ape impurificate din cadrul combinatelor siderurgice, nu atât ca debit cât mai ales prin substanţele toxice care le conţin (amoniac, fenoli, cianuri, sulfocianuri etc.), de aceea trebuie acordată toată atenţia studierii provenienţei cât şi epurării lor.

2. Semicocsificarea cărbunilor

Semicocsificarea sau semicarbonizarea reprezintă procesul de degazare pirogenetică a cărbunilor până la 500-600^{0}C. Această operaţie mai este cunoscută şi sub denumirea de distilare la temperatură joasă sau chiar de distilare primară deoarece s-a presupus că produsele de degazare la temperatură joasă s-ar degaja în forma iniţială fără pirogenări ulterioare. Produsele rezultate din semicarbonizare sunt: semicocs, gudroane, gaze şi apă. În ţările lipsite de ţiţei semicocsificarea poate avea drept scop principal producerea derivatelor lichide – gudroane – în vederea fabricării unor substituenţi ai derivatelor de ţiţei; în alte ţări se urmăreşte fie înnobilarea cărbunilor prin producerea unui cărbune de calitate superioară din cărbuni de calitate inferioară, fie producerea unui combustibil casnic care să nu producă fum, sau un material care să servească drept degresant al huilelor de gaz destinate fabricării de cocs siderurgic.

Cantitatea şi constituţia chimică a produselor de pirogenare depinde de: specia de cărbuni, consecinţa materialului genetic; vârsta cărbunilor; turbă; lignit; cărbune brun; huilă; condiţii de tratament termic: temperatură, abur şi durata de pirogenare; încălzire directă sau indirectă şi presiune.

Apele de la semicarbonizare provin din umiditatea cărbunelui şi apa formată chimic prin unirea oxigenului şi hidrogenului din constituţia cărbunelui, aşa numita apă pirogenetică. Cantitatea de apă pirogenetică este cu atât mai mare, cu cât cărbunele este mai tânăr.

Apele de la semicarbonizare conţin compuşi de sulf, fenoli şi urme de amoniac. Cantitatea de amoniac creşte cu cât temperatura de semicarbonizare devine mai mare; la temperaturi mai joase este ceva mai accentuată pentru cărbunii mai bătrâni. Componenţii din apele de semicarbonizare variază astfel: amoniac 2-7 g/l, fenoli 4-15 g/l, acizi 2-18 g/l şi compuşi de sulf 6,7-7,6 g/l.

B. Apele uzate de la fabricile de aglomerare furnale şi oţelării

Procesul de fabricare a fontei şi oţelului cuprinde, într-o variantă largă aplicată în ţara noastră: fabricile de aglomerare a minereurilor de

fier, furnalele cu instalaţii de epurare a gazului de furnal şi alte secţii anexe, precum şi oţelăriile.

În fiecare din aceste sectoare rezultă ape uzate impurificate, în principal cu praf de minereu de fier, fondanţi (var, praf de cocs, minerale inerte, SiO_2, şi unele substanţe toxice dizolvate, ca fenoli, cianuri etc.

1. Fabricile de aglomerare

Aglomerarea minereului măcinat amestecat cu cocs mărunt şi cu var se face pe bandă, prin arderea cocsului, gazele fiind aspirate printr-un mare exhaustor. Gazele încărcate cu praf trec printr-o conductă colectoare în zigzag (în plan vertical), în care se reţine praful grosier, şi apoi prin instalaţia de epurare sunt evacuate în atmosferă printr-un coş înalt.

Analizele de ape uzate de la fabricile de aglomerare conţin materii în suspensie, fenoli.

2. Furnale

Din secţia de fabricare a fontei rezultă ape uzate în principal de la epurarea gazului de furnal.

Fonta se fabrică în furnale în care minereul, cocsul şi fondanţii sunt supuşi unor procese tehnologice.

Apele uzate evacuate în urma proceselor tehnologice conţin substanţe toxice dizolvate, fenoli, cianuri care depăşesc limitele admise de STAS-ul în vigoare.

3. Oţelării

Oţelul se produce din fontă, fier vechi, minereu, fondanţi şi oxigen, în cuptoare, în convertizoare basculante simple sau cu insuflare de oxigen, în cuptoare electrice basculante sau în creuzete.

Apele uzate impurificate rezultă de la epurarea gazelor care antrenează din baia de oţel praf ce conţine oxid de fier, de minereu, de fondanţi şi diferite gaze.

4. Laminoare şi operaţiile de finisare

Produsele laminate, finite sau semifabricate se obţin de obicei prin laminarea la cald a lingourilor, a bramelor sau a ţaglelor încălzite în prealabil în cuptoare adânci sau cu propulsie.

În timpul încălzirii şi manipulării blocurilor incandescente se formează la suprafaţa lor oxid de fier (ţunder), care cade pe traseul blocului respectiv sau se îndepărtează cu jet de apă sub presiune. Produsul laminat se răceşte uneori cu apă foarte multă (de exemplu, în cazul laminării la cald a benzii de tablă subţire), care pe lângă încălzire se încarcă şi cu oxid de fier de multe ori foarte fin.

Sectorul de laminoare este cel mai mare consumator de apă din cadrul unui combinat siderurgic. Cantitatea apelor circulate în procesul de

laminare depinde de utilajele şi procesele tehnologice folosite şi de sortimentul laminat. În funcţie de acestea, apele pot conţine oxizi de fier, părţi sterile, ulei, particule granulometrice mai mari sau mai mici de ţunder (microni).

Operaţii de finisare. Piesele metalice fabricate prin laminare ca profile tablă etc., au pe suprafaţa lor un strat de oxid care împiedică prelucrarea ulterioară. De asemenea, în timpul prelucrării mecanice, sau pentru protejarea suprafeţei metalice, în timpul depozitării, piesele au pe suprafaţa lor un strat de ulei sau de grăsimi ce trebuie îndepărtat.

Aceste operaţii de îndepărtare a uleiurilor şi grăsimilor de pe suprafaţa pieselor – degresare – şi îndepărtarea oxidului format în timpul laminării – decapare – se pot socoti drept operaţii de finisare, după laminare, constituind şi operaţii pregătitoare pentru aplicarea tratamentelor de suprafaţă şi a acoperirilor metalice.

Degresarea. Operaţiile de degresare se bazează pe trei metode: termice, chimice (cu solvenţi organici sau cu soluţii alcaline) şi electrochimice. Degresările termică şi chimică în solvenţi organici (benzină, benzol, petrol, tetratricloetilenă) nu produc ape uzate. Solvenţii organici nu se evacuează în reţele de canalizare comune sau în emisari.

Pentru degresarea chimică cu soluţii alcaline sau electrochimice se utilizează hidroxid de sodiu, ortofosfat, fosfaţi complecşi, silicaţi, carbonaţi şi detergenţi sintetici. Degresarea chimică şi electrochimică este urmată totdeauna de spălarea pieselor într-un curent de apă caldă de 60-90^0C şi apoi cu apă rece.

Apele de spălare, calde sau reci, suferă o impurificare cu alcali într-o concentraţie foarte variabilă depinzând de forma pieselor degresate, de timpul de scurgere şi de alţi parametri tehnologici. Mai rar se utilizează pentru degresare soluţii de cianuri (de sodiu sau potasiu). În acest caz apar probleme deosebite din punct de vedere al apelor uzate formate.

Decaparea. Piesele fabricate prin laminare au pe suprafaţa lor un strat de oxid de fier care împiedică prelucrarea lor ulterioară şi de aceea trebuie îndepărtat; în acest scop se folosesc metode: mecanice (şlefuire, polizare, frecare cu perii de oţel), chimice sau electrochimice (acizi sau săruri acide).

Operaţiile mecanice pentru înlăturarea oxizilor sunt în general puţin utilizate şi ele nu produc ape uzate.

Tratarea chimică şi electrochimică cu acizi, reprezintă principala sursă de apă uzată; în acest scop se foloseşte acidul sulfuric, clorhidric sau un amestec din cei doi acizi. Se pot folosi de asemenea şi acidul azotic, fosforic, fluorhidric sau amestecuri.

Decaparea electrochimică se poate face şi cu săruri ale acizilor minerali (de exemplu sulfat feros).

Decaparea pieselor se poate face în instalaţii, cu băi de decapare funcţionând în condiţii statice, prin scufundarea pieselor în soluţia respectivă, sau în băi cu mişcarea continuă a pieselor.

Apele de spălare cu evacuare continuă conţin soluţii diluate de decapare. Compoziţia acestor ape este legată de funcţionarea băilor de decapare. Imediat după schimbarea soluţiilor din băile de decapare, apa de spălare va conţine cantităţi mari de acid şi o concentraţie scăzută de săruri de fier, iar pe măsura utilizării băii de decapare, în apa de spălare va scădea concentraţia acidului şi va creşte cea de sulfat feros. Acestea variind în funcţie de felul pieselor ce se decapează.

C. Ape uzate din industria metalurgică prelucrătoare

1. Secţiile de acoperiri metalice şi tratamente superficiale ale metalelor feroase

Procesul tehnologic în secţiile de acoperiri metalice şi tratamente superficiale poate fi împărţit în două faze principale: operaţii pregătitoare şi operaţii propriu-zise de acoperire şi de tratament. Operaţiile pregătitoare sunt degresarea şi decaparea pieselor, operaţii similare cu cele prezentate anterior şi care au drept scop finisarea pieselor laminate, efectuate în scopul prelucrării lor ulterioare.

Acoperirile metalice sunt cele mai des utilizate pentru metalele feroase sau zincarea, cadmierea, stanarea, plumbuirea şi cuprarea, precum şi acoperirea cu fier, cromarea dură etc. folosite în scopul refacerii dimensiunilor pieselor uzate sau greşit prelucrate. Se mai fac o serie de acoperiri în scopuri estetice ca nichelarea, cromarea, argintarea (în general, se aplică un strat subţire de metal).

Procesele tehnologice comportă oxidarea, fosfatarea, bonderizarea, colorarea şi se realizează pe cale termică, electrochimică sau chimică.

În procesele de acoperiri metalice şi tratamente superficiale pentru metalele feroase rezultă volume foarte mici de soluţii uzate cu concentraţie mare şi debite mari de apă de spălare, cu o concentraţie scăzută a impurificatorilor. Debitul şi concentraţia acestor două categorii de ape uzate, variază de la o întreprindere la alta, uneori chiar în cadrul aceleiaşi întreprinderi, în funcţie de felul şi dimensiunile pieselor, de cantitatea de apă utilizată la spălare etc. În apele uzate evacuate, se regăsesc în general substanţele utilizate în procesul tehnologic, cum ar fi: cianuri de sodiu sau potasiu, săruri ale metalelor folosite în procesul de zincare, cuprare, cadmiere şi stanare, carbonat de calciu şi o mică cantitate

de substanțe introduse cu scopul de a împiedica descompunerea electrolitului sau pentru îmbunătățirea procesului tehnologic.

2. Secțiile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață ale metalelor neferoase

Ca și în cazul metalelor feroase, procesul tehnologic cuprinde două faze principale: operații pregătitoare (degresarea, decaparea) și operații propriu-zise de acoperire și de tratament de suprafață.

În general, pentru degresarea metalelor neferoase se utilizează carbonat de sodiu, soluții de fosfat de sodiu și în unele cazuri se adaugă silicat de sodiu sau detergenți. Degresarea se mai poate face și în soluții de cianură de sodiu sau de potasiu.

Decaparea pieselor din metale neferoase se face prin metode chimice, folosind soluții acide pentru majoritatea metalelor și soluții alcaline pentru metalele ce sunt atacate de hidroxizii alcalini, ca de exemplu aluminiul și aliajele lui.

Decaparea pieselor metalice neferoase se face în mai multe scopuri, și anume: pentru înlăturarea oxizilor formați în timpul prelucrărilor mecanice, pentru îndepărtarea rapidă a stratului de oxizi formați în timpul transportului și depozitării și drept proces de finisare pentru luciu.

Compoziția soluțiilor de decapare depinde pe de o parte de felul decapării și, pe de altă parte, de metalul supus decapării. De exemplu, pentru decaparea primară și finală a cuprului se utilizează unul din acizii azotic, sulfuric, fluorhidric; plumbul se decapează în soluții diluate de acid azotic; zincul și staniul – în soluții de acid clorhidric; metalele ușoare se decapează în soluții de hidroxid de sodiu, după care se neutralizează cu acid azotic.

Principalele surse de ape uzate din secțiile de acoperiri metalice și tratamente de suprafață ale metalelor neferoase sunt următoarele: cianuri, crom, acizi, nichel, aluminiu, plumb, cupru etc.

2.1.3.10. Apele uzate din industria materialelor de construcții

Apele uzate din industria materialelor de construcții se încadrează în ansamblu fie în categoria apelor denumite convențional curate, datorită lipsei unei nocivități (de exemplu, apele de răcire curate), fie în categoria apelor uzate cu impurități anorganice, datorită încărcării aproape exclusive cu substanțe minerale, aflate de obicei ca materii în suspensie antrenate de aceste ape uzate.

A. Ape uzate de la fabricarea cimentului

Procesul de fabricare a diferitelor feluri de cimenturi se poate realiza în general prin aplicarea a două procedee: procedeul de fabricaţie denumit umed şi procedeul de fabricaţie uscat.

În procedeul de fabricaţie umed a cimentului, materia primă alcătuită din calcar, argile etc. măcinată în morile pentru pastă, este introdusă în cuptoare sub forma unei barbotine, dozată şi omogenizată cu ajutorul apei, în timp ce în procedeul uscat, materia primă se dozează şi omogenizează în stare aproape uscată, fiind introdusă în cuptoare sub formă granulară. În cuptoare, prin ardere la temperatură înaltă, materia primă se vitrifică, formându-se clinkerul, care după răcire este măcinat fin în morile de ciment.

Apele uzate de la fabricarea cimentului sunt ape de răcire, utilizate în fabricaţie, care au în general caracter de ape convenţional curate, cu excepţia apelor de la gospodăria de păcură, care prezintă o încărcare mai accentuată cu reziduuri petroliere, uleioase etc.

B. Apele uzate de la fabricarea produselor din azbociment

Din volumul produselor de azbociment, o parte însemnată o constituie tuburile de azbociment, care cuprind o gamă foarte variată de dimensiuni şi sortimente. Procesul tehnologic de fabricaţie a tuburilor de azbociment, care în ansamblu este asemănător cu al celorlalte produse uzuale din azbociment, cuprinde în linii generale următoarele faze: dozarea şi pregătirea pastei de azbociment, formarea tuburilor, întărirea şi maturarea produselor crude, iar în final încercarea la proba de presiune a tuburilor gata confecţionate. În fabricile moderne, se practică recircularea avansată a apelor din procesul tehnologic, astfel încât apele uzate cu suspensii formate din resturi de pastă de azbociment de la formarea tuburilor se evacuează numai săptămânal, odată cu operaţiile de purjare a recuperatoarelor prin intermediul cărora se face reciclarea apelor.

Apele uzate prezintă o serie de impurităţi, cum ar fi: materii în suspensie, azbest, suspensii minerale etc.

C. Apele uzate din industria prefabricatelor pentru construcţii

În general, procesul tehnologic de producţie în industria prefabricatelor pentru construcţii nu include decât în anumite situaţii excepţionale producerea unor ape uzate, care pot rezulta de la spălarea utilajelor, platformelor şi pardoselilor cu ajutorul jeturilor de apă, de obicei în cazul întreprinderii lucrului pentru perioade mai îndelungate.

Aceste ape au un conţinut ridicat în suspensii minerale.

D. Apele uzate de la fabricarea produselor ceramice şi a porţelanurilor

Procesele tehnologice de fabricație a produselor ceramice și din porțelan cuprind în linii generale următoarele faze de la care pot rezulta ape uzate: pregătirea materiei prime, argile, caolin etc. și eventual a glazurilor prin concasare și măcinare, amestecul acestora în diferite proporții cu apă; malaxarea și omogenizarea amestecurilor; reținerea pe site a materiilor în suspensii mai mari; separarea prin filtre presă, ca și diverse lucrări pentru formarea produselor și uneori la glazurarea sau șlefuirea acestora.

Apele uzate industriale se prezintă sub forma unor tulbureli argiloase, având culoare cafenie-deschisă sau alb-lăptoasă, cu un conținut ridicat de materii în suspensie, alcătuite din particule fine minerale.

E. Apele uzate de la cariere

Apele uzate provenite de la carierele pentru extragerea nisipului, pietrișului, calcarului etc. se formează numai în cazul sortării hidraulice și a spălării acestor materiale pentru îndepărtarea impurităților și resturilor din materiale având dimensiunile sub limitele cerute pentru valorificare; de asemenea, în cazul aplicării unor tratări fizico-chimice speciale pentru înnobilarea produselor.

Apele uzate prezintă un conținut variabil de materii în suspensie, de proveniență aproape exclusiv minerală și numai în cazuri izolate pot conține și resturi ale unor reactivi utilizați la tratările fizico-chimice speciale pentru înnobilarea produselor de carieră.

F. Ape uzate de la fabricarea sticlei

În majoritatea proceselor tehnologice de la fabricarea sticlei, utilizarea apei se face exclusiv în scopuri de răcire, cu producerea unor ape uzate convențional curate, care sunt de obicei recirculate, după o prealabilă trecere prin turnuri de răcire și adaos de apă proaspătă în proporție de cca. 10-20% din debitul total de apă folosit.

De la procesele ulterioare de prelucrare a sticlei pot rezulta însă ape uzate, încărcate cu materii în suspensie sau diferite alte impurități, în funcție de procesele tehnologice respective. Acestea conțin mai ales oxid roșu de fier, particule foarte fine de sticlă, materie în suspensie etc.

G. Apele uzate de la fabricarea cartonului asfaltat

Materia primă utilizată la fabricarea cartonului asfaltat este alcătuită din deșeuri celulozice (resturi de hârtie și textile). Aceste deșeuri sunt înmuiate cu apă și mărunțite pentru obținerea unei paste, care este trecută apoi pe o bandă, presată prin vălțuire și uscată sub forma foilor de carton. De la secția de formare a cartonului apele uzate rezultă atât din scurgeri ale pastei așezată pe bandă, cât și de la tăierea sub jet de apă a neregularităților marginilor foilor de carton. Aceasta duce la antrenarea în

apele uzate, rezultate de la formarea cartonului, a unei părţi din pasta celulozică, care constituie materia primă de fabricare a cartonului asfaltat.

Cartonul obţinut în condiţiile arătate mai sus trece la secţia de asfaltare, unde după uscarea corespunzătoare este acoperit cu un strat fierbinte de asfalt, iar pentru a se evita lipirea foilor se presară şi cu filer.

Apele uzate de la secţia de asfaltare provin de la tamburele de uscare a cartonului asfaltat şi eventualele spălări ale instalaţiei având uneori o uşoară încărcare cu suspensii rezultate în special din scăpări de filer.

Apele uzate sunt încărcate în special cu fibre celulozice, substanţe organice în stare solvită sau coloidală.

2.1.3.11. Apele uzate de la extracţia şi industrializarea substanţelor radioactive

Problemele puse la epurarea apelor cu reziduuri radioactive sunt multiple şi complet deosebite de cele ale epurării apelor cu impurificatori chimici şi bacteriologici.

Un deşeu radioactiv este definit drept un deşeu solid, lichid sau gazos, produs în timpul prelucrării sau folosirii substanţelor radioactive. În mod necesar, în această definiţie se includ unele ape uzate nenocive, dar şi unele care pot fi foarte dăunătoare.

Spre deosebire de alte ape uzate care se tratează specific după natura impurificatorilor existenţi, apele uzate radioactive se tratează după activitatea lor (mare, medie, mică şi nu după natura radioizotopilor prezenţi).

Există numeroase elemente chimice la care atomii posedă acelaşi număr de ordine (dat de numărul de protoni) dar numerele de masă (suma atomilor şi neutronilor) diferite din cauza numărului diferit de neutroni din nucleu. Posedând număr de ordine identic, deci proprietăţi chimice identice, atomii acestor elemente se găsesc în aceeaşi căsuţă a tabelului elementelor chimice ale lui Mendeleev şi se numesc izotopi. Un element poate avea izotopi stabili şi radioactivi. Aceştia din urmă, din cauza instabilităţii nucleului, caută să treacă în stare de echilibru prin eliminarea particulelor nucleare. Trecerea unui element radioactiv în stare de element stabil se face prin emisie de radiaţii, foarte bogate în energie α, β, γ.

Încărcarea apelor uzate cu deşeuri radioactive depinde în mare măsură de sursele de impurificare.

O clasificarea raţională a acestora trebuie să ţină seama de etapele străbătute de la obţinerea şi până la folosirea energiei atomice, începând cu extragerea combustibilului nuclear natural şi terminând cu folosirea radioizotopilor în ştiinţă şi tehnică.

În general, impurificările radioactive provin de la următoarele surse:

- extragerea și prelucrarea minereurilor radioactive în vederea obținerii combustibilului nuclear;
- exploatarea reactoarelor și acceleratoarelor de particule;
- folosirea izotopilor radioactivi la cercetări științifice, în medicină și în tehnică.

A. Apele uzate cu o activitate mare și foarte mare

Din această categorie fac parte în principal apele provenite de la prelucrarea minereului radioactiv și de la folosirea elementelor radioactive în reactoarele nucleare.

1. Apele uzate de la operațiile miniere și de la prelucrarea minereurilor

Materia primă naturală principală pentru combustibilul nuclear este minereul de uraniu. Uraniul, mai ales cel sub formă de oxizi UO_2 și UO_3 se găsește în peste 150 minereuri, dintre care cele mai răspândite sunt pechblenda, micele de uran și nasturanul. Cel mai important combustibil nuclear este izotopul ^{235}U.

Apele uzate obținute de la extragerea, concasarea și măcinarea minereurilor pot conține impurificatori fizico-chimici ca: materii în suspensie, săruri dizolvate (ioni de fier, mangan, magneziu, uranil, arsen, vanadiu, sulfați, azotați, cloruri) și impurificatori radioactivi.

Apele uzate care provin din procesele de rafinare conțin diferite cantități de radionuclizi, mai ales din seria uraniului și impurificatori chimici din soluțiile folosite.

2.1.3.12. Apele uzate de la centralele termoelectrice

Centralele termoelectrice sunt unități industriale mari consumatoare de apă, care evacuează în același timp și cantități mari de apă uzată. În cazul termocentralelor, la care nu se prevede recircularea apei, impurificarea provine din procesul de evacuare a zgurii și cenușii.

În centralele termoelectrice, energia termică a combustibilului industrial (cărbuni, păcură sau gaze naturale) este transformată în energie mecanică, iar aceasta la rândul ei, în energie electrică. Realizarea transformărilor de energie are loc prin următorul proces tehnologic: combustibilul industrial este ars în focarul cazanelor de abur, căldura rezultată transformând apa în abur de presiune înaltă; aceasta acționează turbinele de abur care transformă energia termică în energie mecanică, turbinele acționează la rândul lor generatoare electrice, care transformă energia mecanică în energie electrică; aburul care a lucrat în turbine este apoi condensat cu ajutorul apei de răcire în condensatoare de abur.

Apele uzate rezultate aparţin diferitelor stadii ale proceselor tehnologice, cum ar fi: tratarea chimică a apei de adaos pentru circuitul de răcire, unde se folosesc reactivi ca sulfatul feros, sulfat de aluminiu sau clorură ferică, eventual un adaos de agent alcalin, iar la decarbonatarea apei – hidroxid de calciu. Apa conţine deci suspensii fine de substanţe organice şi coloidale care modifică duritatea.

Apa mai este folosită şi pentru transportul hidraulic al zgurei şi cenuşei, aceasta fiind bogată, în urma folosirii, în suspensii, sulfuri şi bicarbonaţi.

Apele uzate care rezultă din instalaţiile de tratare chimică a apei pentru adaos la cazane, la reţelele de termoficare, conţin concentraţii mici în acid sulfuric, acid clorhidric, iar după procesul de mineralizare acestea prezintă hidroxid de sodiu, săruri de sodiu, cloruri şi sulfaţi, în concentraţie variabilă.

De la atelierele de întreţinere rezultă ape conţinând urme de uleiuri, grăsimi minerale, detergenţi.

Apele uzate din instalaţiile de descărcare şi depozitare a combustibilului lichid (păcură) şi a uleiurilor sunt impurificate cu produse petroliere, uleiuri şi suspensii etc.

2.2. Procese desfăşurate în emisar în urma deversării apelor uzate

După efectele produse de apele uzate asupra receptorului se pot deosebi două tipuri principale de impurificări: *acute* şi *cronice.*

Când potenţialul de impurificare reprezentat de apele uzate este superior celui ce poate fi suportat în mod normal de către receptor, deci, superior capacităţii de autoepurare a acestuia, impurificarea este *acută.* În acest caz, efectele produse asupra condiţiilor fizico-chimice şi mai ales, asupra celor biologice sunt spectaculoase: mortalitate masivă de peşti, distrugerea faunei nutritive, tulburarea sau colorarea apei etc. De obicei, evacuările masive de ape uzate neepurate sunt întâmplătoare şi de scurtă durată.

Când însă cantitatea de ape uzate evacuate este relativ redusă, deci substanţele nocive se găsesc în concentraţii subletale, efectele produse asupra biocenozelor din emisar sunt mai puţin vizibile şi nu pot fi puse în evidenţă decât prin analize biologice şi fizico chimice. Aceasta este o impurificare *cronică.* Spre deosebire de cea acută, care este trecătoare, impurificarea cronică are un caracter permanent şi este, prin urmare, mai periculoasă.

Pe lângă impurificarea acută şi cea cronică, mai există şi un al treilea tip, impurificarea *potenţială,* numită astfel deoarece nu devine vizibilă

decât în anumite condiții. De pildă, într-un râu se deversează cantități reduse de substanțe toxice, cantități care, în mod obișnuit, sunt suportate de organismele acvatice. Dacă însă, ca urmare a unei secete îndelungate, debitul râului receptor se micșorează sau dacă temperatura apei crește mult, acțiunea toxică a apelor uzate începe să fie resimțită de organisme, iar consecințele devin vizibile. De asemenea, acumularea de săruri de amoniu într-o apă poate deveni periculoasă dacă survine o creștere a pH-ului.

Tabel 2.1

Tipuri de impurificare cu ape uzate menajere și industriale

Chimică	Fizică	Fiziologică	Biologică
Compuși organici Compuși anorganici	culoare turbiditate temperatură materii în suspensie spumă radioactivitate	gust miros	bacterii (patogene) virusuri animale plante

După natura agenților care au produs modificarea echilibrului biologic și fizico-chimic din sistemele acvatice, se pot deosebi următoarele tipuri de impurificare: *chimică, fizică, fiziologică* și *biologică* (tabelul 2.1).

Este vorba, desigur, de o clasificare cu rol didactic, deoarece o delimitare între diferitele tipuri de impurificare este greu de făcut. De cele mai multe ori, impurificările fizice și fiziologice sunt consecințele impurificării chimice.

2.2.1. Procese chimice

Cea mai importantă impurificare sub aspectul consecințelor igienico-sanitare și economice este impurificarea produsă prin evacuarea de substanțe organice și anorganice, și anume cea chimică.

A. Impurificarea cu materii organice. Prin apele reziduale se evacuează cele mai diverse substanțe organice: *proteine, hidrați de carbon, grăsimi, săpunuri, ceruri, coloranți* etc, care pot avea asupra organismelor fie un efect direct și imediat, fie un efect întârziat, ca urmare a descompunerii lor biochimice.

Dintre *proteine,* mai comune sunt: albumina, gelatina, cheratina, fibroina, cazeina și glutenul. Este de remarcat că, pe lângă carbon, azot, oxigen și hidrogen, unele proteine conțin în molecula lor sulf și fosfor.

Ajunse în apă, sub acţiunea bacteriilor, aceste substanţe sînt descompuse în produşi mai simpli: aminoacizi, acizi graşi şi aromatici, diferite baze organice (amine alifatice, putrescină, cadaverină, indoletilamină, indol, scatol), hidrogen sulfurat, sulfuri organice şi diferiţi compuşi ai fosforului. Rezultatul constă în imprimarea unui miros şi gust caracteristic apei şi în scăderea concentraţiei oxigenului dizolvat, adesea pînă la dispariţia lui.

Alături de proteine, un rol important în poluarea organică îl au *grăsimile,* substanţe insolubile sau greu solubile în apă. Acestea sub acţiunea bacteriilor sînt descompuse în glicerina şi acizi graşi, între care şi acizii butiric şi valerianic, ce dau apei un miros de râncezeală.

Săpunurile pot fi solubile în apă, cum sunt cele de sodiu şi potasiu, sau insolubile, cum sînt cele de calciu, fier, aluminiu, mangan, plumb şi zinc. Săpunurile se găsesc în apele uzate menajere şi industriale şi în nămolurile obţinute prin sedimentarea acestora.

Cerurile naturale, ca lanolina, şi cele sintetice sînt prezente în apele rezultate de la spălarea lânii, din industria textilă şi a hîrtiei. Nefiind solubile în apă, nu produc o impurificare apreciabilă.

Hidraţii de carbon, foarte frecvenţi în apele uzate, se pot întâlni de la produşii cei mai simpli (monozaharide şi dizaharide) pînă la cei mai complecşi (polizaharide: dextrină, glicogen, celuloză şi amidon). În timp ce monozaharidele şi dizaharidele sunt uşor descompuse de către flora bacteriană, polizaharidele, fiind substanţe insolubile ce plutesc în masa apei sau formează depuneri pe fund, se degradează foarte greu.

Gudroanele, rezultate din distilarea cărbunilor sau a lemnului, sunt amestecuri complexe de substanţe organice: hidrocarburi, fenoli, crezoli, naftoli, baze organice etc. Acestea exercită o dublă acţiune nocivă asupra organismelor acvatice, şi anume prin toxicitatea lor şi prin împiedicarea difuzării aerului în apă din cauza peliculei pe care o formează la suprafaţă.

Substanţele colorante sunt în majoritate produşi de sinteză organică obţinuţi de regulă din hidrocarburi, ca: benzenul, toluenul, xilenul, naftalenul, antracenul etc. Apele colorate influenţează condiţiile de pătrundere a luminii în adâncime, cu consecinţe asupra vieţii animale şi vegetale. Unele substanţe colorante au o acţiune toxică, chiar în concentraţii foarte mici (albastrul de Victoria, violetul de metil, verdele diamant), iar cele pe bază de sulf pot produce, în anumite condiţii, hidrogen sulfurat.

În apele de suprafaţă mai pot fi introduse şi alte categorii de materii organice nedegradabile pe cale biologică sau greu degradabile, cum sunt unii detergenţi sintetici, uleiuri minerale, produse petroliere etc.

B. Impurificarea cu materii anorganice. Efluenţii industriali pot conţine, între altele, cantităţi ridicate de *acizi* şi *baze, substanţe minerale toxice, substanţe reducătoare, săruri solubile netoxice* etc.

Prezenţa *acizilor* şi a *bazelor* într-o apă provoacă schimbări în concentraţia ionilor de hidrogen, cu efecte negative asupra întregii biocenoze. Astfel poate fi afectat fondul piscicol, iar prin distrugerea microorganismelor se produce o inhibare a procesului de autoepurare. Acizii mai produc coroziunea metalelor şi betoanelor şi pot favoriza dezvoltarea hidrogenului sulfurat în depozitele de mâl organic. Toxicitatea metalelor grele este crescută în mediul acid. Apele ce conţin săruri feroase sunt acide; pe măsură ce sînt oxidate, se formează hidroxid feric, care precipită sub forma unei suspensii roşii, inerte.

Unele ape uzate pot conţine substanţe reducătoare - sulfiţi sau compuşi feroşi -, care, ajunse în receptor, consumă repede oxigenul dizolvat. Acest fenomen este şi mai accentuat când, pe lângă substanţele reducătoare, apele uzate conţin şi substanţe organice putrescibile.

Substanţe reducătoare, în cantităţi mari, se găsesc, în apele de mină, în unele mlaştini şi uneori în apele freatice. Cursurile de apă care se nasc din astfel de izvoare (din ape de mină sau din mlaştini) sunt la început complet lipsite de oxigen şi deci de viaţă. Patul albiei este acoperit cu depozite de culoare ocru-roşcată, formate din hidroxid feric. Deversate într-un curs de apă cu debit mic, ele produc neajunsuri atât prin scăderea oxigenului, cât şi prin depunerea suspensiilor solide.

Dintre *sărurile solubile netoxice,* mai importante sînt: clorurile, sulfaţii, azotaţii, bicarbonaţii şi fosfaţii (de sodiu, potasiu, calciu, magneziu, fier, mangan). Ajunse în emisar, acestea nu sunt descompuse pe cale chimică sau biochimică, concentraţia lor scăzând treptat doar prin diluţie datorită aportului de apă al afluenţilor.

Mai importantă este clorura de sodiu care provine din mină, fiind prezentă în cantităţi ridicate în apele menajere şi în unele ape uzate industriale, cum sunt cele de la fabricile de conserve şi fabricile cloro-sodice. De asemenea, apele provenite de la desalinizarea petrolului sunt foarte încărcate cu săruri minerale, îndeosebi clorură de sodiu, ducând la creşterea salinităţii totale în emisar, căruia i se alterează proprietăţile organoleptice. Astfel de ape nu mai pot fi folosite pentru băut şi nici pentru irigaţii sau alte scopuri industriale. Un conţinut excesiv de săruri solubile poate favoriza şi coroziunea pompelor, a conductelor metalice etc. Din acest punct de vedere, sulfaţii sunt mai periculoşi, pentru că în condiţii de anaerobioză pot fi reduşi la hidrogen sulfurat, care prin oxidare în aer, la partea superioară a canalelor, produc acid sulfuric corosiv.

Sărurile solubile ale unor metale în general netoxice (fier, aluminiu) pot reacţiona cu bicarbonaţii, dând hidroxizi insolubili, care se depun în albiile râurilor sub forma unor depozite ce influenţează negativ viaţa acvatică.

Un rol important în procesul de poluare îl joacă sărurile de azot, fosfor şi potasiu. Rareori, acestea sunt evacuate de către întreprinderile industriale direct în râuri; de cele mai multe ori, ele sunt spălate de pe terenurile agricole tratate cu îngrăşăminte minerale sau din haldele de zgură.

Sărurile de azot şi de fosfor mai iau naştere şi din mineralizarea substanţelor organice datorită activităţii bacteriene. În zonele din aval ale râurilor poluate cu substanţe organice (în zona β-mezosaprobă şi oligosaprobă), aceste săruri pot atinge concentraţii ridicate. De asemenea, şi efluenţii organici epuraţi pe cale biologică sunt bogaţi în azotaţi şi fosfaţi, astfel încât, prin deversarea lor în emisar, pot da naştere fenomenului de „înflorire" a apei, cu toate consecinţele negative cunoscute.

Cantitatea mare a sărurilor de calciu şi magneziu poate provoca o creştere a durităţii apei în emisar, cu unele efecte asupra biocenozelor respective şi cu diferite neajunsuri privind utilizarea apei în alimentarea unor întreprinderi industriale.

Substanţele toxice anorganice cele mai obişnuite în ape sunt: clorul liber, cloraminele, amoniacul, hidrogenul sulfurat, sulfurile solubile şi sărurile unor metale grele (de exemplu cupru, zinc, plumb, nichel, crom, cadmiu, argint, mercur etc). Unele dintre acestea - sărurile de plumb şi cupru -, ajunse în râu, sunt parţial precipitate, în funcţie de duritatea apei; altele însă sunt persistente. În general, substanţele toxice scad în concentraţie în lungul râului, ca urmare a proceselor de diluţie. Acţiunea lor asupra vieţii acvatice şi prejudiciile aduse în economie sunt multiple.

Pentru întregirea tabloului impurificării anorganice a apei, mai trebuie amintite unele materii minerale: argila, gipsul şi caolinul, care produc o creştere a turbidităţii apei, cu consecinţele arătate.

În concluzie, efectele principale, ce pot fi produse prin poluarea chimică asupra emisarilor, sunt: *dezoxigenarea şi intoxicarea apei*; iar cele secundare: *creşterea durităţii apei, a salinităţii totale, modificarea pH-ului, creşterea turbidităţii, colorarea apei şi imprimarea de mirosuri şi gusturi specifice.*

2.2.2. Procese fizice

Suspensii. Cea mai frecventă formă de impurificare fizică rezultată din deversarea apelor uzate menajere şi industriale este produsă prin materiile solide, organice şi anorganice, aflate în suspensie. Importante cantităţi de suspensii provin de la spălarea cărbunilor, flotarea minereurilor neferoase, transportul hidraulic al sfeclei la fabricile de zahăr şi al cartofilor la fabricile de amidon şi spirt, de la fabricile de sticlă, cherestea, din industria textilă, celuloză şi hârtie şi alte industrii chimice. După cum s-a arătat, materii în suspensie mai rezultă şi din unele reacţii chimice sau biochimice.

Materiile anorganice în stare de suspensii evacuate în ape sunt: talcul, caolinul, gipsul, bioxidul de titan, sulfura de zinc, sulfatul de bariu etc.

În ordinea densităţii şi mărimii particulelor şi în funcţie de unele caracteristici ale apei, ele se depun în albie, formând sedimente de diferite grosimi, şi influenţând condiţiile hidrologice şi biologice din receptor. Principalele efecte produse de suspensii sunt: scăderea transparenţei apei, distrugerea biocenozei bentale, vătămarea peştilor şi a altor organisme nectonice, distrugerea peisajului. Scăderea transparenţei apei are ca rezultat o reducere a numărului de plante clorofiliene şi, implicit, a numărului de animale, cu consecinţe asupra proceselor de autoepurare. Tulburarea apei produce de asemenea şi un dezechilibru în nutriţia peştilor, mai ales a celor care îşi găsesc hrana cu ajutorul văzului, cum sunt răpitorii. Vătămarea peştilor se mai produce şi în mod direct prin iritarea branhiilor, cum este cazul particulelor din nisip cu muchii ascuţite evacuate de la fabricile de sticlă, ceea ce face posibilă infestarea ulterioară a peştilor cu ciuperci parazite. În cazul suspensiilor colorate, acestea absorb anumite radiaţii ale spectrului solar, influenţând astfel procesele energetice din bazin.

Depunerea pe fund a suspensiilor fine sau grosiere acţionează, pe cale mecanică, asupra organismelor acvatice, ducând la modificări calitative sau cantitative ale biocenozei bentale sau chiar la eliminarea integrală a acesteia. Se cunoaşte efectul dezastruos al depunerii masive de steril de la staţiile de flotare a minereurilor neferoase în albia râurilor. Prin continua depunere de materiale în suspensie, rezultă o instabilitate a substratului, făcând imposibilă recolonizarea albiei cu organisme animale şi vegetale. Chiar dacă procesul de depunere este puţin intens, suspensiile fine colmatează spaţiile dintre elementele albiei, în care îşi găsesc adăpost multe nevertebrate, şi acoperă pietrele cu un strat subţire de mâl, împiedicând fixarea unor animale pe suprafaţa lor. Fauna tipică a

biotopului pietros, bolovănos, formată din specii de animale înzestrate cu mijloace de fixare (de exemplu simulidele, *Liponeura, Ancylus*) sau care îşi construiesc o plasă de prindere a hranei (de exemplu trichopterele) dispare, fiind înlocuită cu forme de organisme săpătoare sau tubicole (viermi tubificizi, larve de chironomide), a căror dezvoltare este favorizată de posibilităţile de hrănire.

Un exemplu concret îl constituie porţiunea superioară a Jiului, în aval de preparaţiile de cărbuni de la Petrila şi Lupeni, unde din cauza prafului de cărbune şi a particulelor fine de argilă, care acoperă cu un strat subţire pietrele de pe fundul apei, fauna bentală a suferit schimbări cantitative şi calitative importante. Au dispărut complet larvele de efemeroptere, rămânând numai cele de chironomide, viermii oligocheţi şi rare coleoptere. Unele larve de trichoptere, ca *Rhiacophila,* îşi fac căsuţele din fire de cărbune.

Prin depuneri de mâl fin pot fi afectate locurile de pontă ale unor specii de peşti sau se poate provoca asfixierea icrelor depuse, prin acoperirea lor cu o pătură fină de nămol. Acest lucru este cunoscut în bălţi, când după reproducerea peştilor a avut loc o încărcare puternică a apei cu suspensii argiloase.

Suspensiile de rumeguş de lemn evacuate de fabricile de cherestea, suspensiile de fibre de celuloză de la fabricile de celuloză şi hîrtie şi diferite alte categorii de fibre se depun în albia râului, în primul rînd în concavitatea meandrelor şi în zonele cu apă stagnantă, unde formează un covor compact ce acoperă şi asfixiază organismele bentale. În această primă fază, ele exercită o acţiune mecanică. După un timp oarecare încep însă procesele bacteriene de descompunere, cu toate consecinţele cunoscute: producerea de gaze nocive (hidrogen sulfurat şi amoniac) şi scăderea oxigenului dizolvat. În aceste condiţii se dezvoltă masiv bacteria *Sphaerotilus natans* şi ciupercile *Leptomitus lacteus* şi *Fusarium aquaeductum,* care împreună cu fibrele de celuloză formează o pâslă deasă, în interstiţiile căreia se dezvoltă o biocenoză formată din microorganisme caracteristice. Smulse de curentul apei, aceste bucăţi de pâslă sunt purtate la vale, putând provoca neajunsuri prin astuparea sorburilor, înfundarea canalelor de alimentare ale fabricilor etc. Gazele nocive produse în procesele de descompunere fac ca bucăţile de pâslă de pe fundul rîului să fie ridicate la suprafaţă şi purtate în aval, continuând să infecteze mai departe apa.

Colorarea apei. În afară de coloranţii organici, există şi unele substanţe minerale care colorează apa, îndeosebi compuşi ai fierului şi

cromului. Unii dintre aceştia pot colora intens apa chiar atunci când se găsesc în concentraţii foarte mici, care nu pot fi detectate pe cale chimică.

Interacţiunea dintre două ape cu anumite caracteristici fizico-chimice poate produce o colorare intensă. Astfel, din amestecul apelor uzate de la distilarea cărbunilor cu alte ape industriale cu conţinut de fier se pot forma anumiţi compuşi fenolici, tiocianaţi etc, care colorează apa în roşu sau brun. Apele de la tăbăcării, unde se foloseşte tanin vegetal, descărcate în râuri bogate în fier, dau o culoare verde închis sau neagră.

Substanţele colorante, prin ele însele, pot fi nevătămatoare pentru organismele acvatice, dar prin absorbţia unor anumite radiaţii ale spectrului solar influenţează asupra regimului de lumină şi asupra regimului termic al bazinului acvatic respectiv, cu consecinţe şi asupra faunei şi florei.

Turbiditatea. În general, apele uzate orăşeneşti şi multe ape industriale sunt tulburi. Turbiditatea este dată de prezenţa în apă a materiilor coloidale sau a suspensiilor foarte fine. De obicei, un grad mare de turbiditate indică o apă impurificată, dar există şi ape naturale neimpurificate, de exemplu râurile de şes, care sunt permanent tulburi şi în care organismele s-au adaptat acestor condiţii de viaţă. Pătrunderea luminii în astfel de ape este limitată, de unde şi o reducere a numărului de plante verzi.

2.2.3. Procese fiziologice

Utilizarea bazinelor de suprafaţă, pe scară tot mai mare, ca surse de apă potabilă ridică o serie de probleme speciale, în legătură îndeosebi cu gustul şi mirosul apei. O apă bună de băut trebuie să fie lipsită de miros şi să aibă un gust plăcut.

Prin apele reziduale sau antrenate de pe terenurile agricole, pot ajunge în râuri sau în lacuri unele substanţe care imprimă apei caractere organoleptice specifice, chiar şi atunci când se găsesc în doze mici. Sărurile de fier şi de mangan dau apei un gust caracteristic, iar hidrogenul sulfurat, amoniacul, fenolii, clorul liber, aminele, cianurile sau hidrocarburile nesaturate pot imprima atât gust, cât şi miros neplăcut. Sărurile feroase pot fi resimţite la 0,1 mg/l, cele ferice la 0,2 mg/l, clorul liber la 0,1 mg/l, fenolul la 7 mg/l, iar când apa conţine şi clor, gustul de clor-fenol ce apare este resimţit chiar la 0,002 mg/l.

Apele industriale, care conţin anumite cantităţi de alcooli, esteri, cetone, aldehide, acizi organici sau produse petroliere, unele insecticide şi erbicide, detergenţi, pot de asemenea să influenţeze gustul şi să dea un miros caracteristic apei (Tabelul 2.2). S-a arătat de asemenea că şi în cazul

impurificării naturale secreţiile unor alge pot imprima apei caractere organoleptice speciale.

Scăderea oxigenului din apă favorizează dezvoltarea mirosului, în această situaţie, prezenţa nitraţilor este de mare însemnătate pentru suplinirea oxigenului şi prevenirea mirosului.

Tabel 2.2

Limita de miros a unor compuşi existenţi în apele uzate menajere şi industriale

Compusul	Concentraţia aproximativă care dă un miros perceptibil (mg/l)	Mirosul
0	1	2
Amoniac	0,037	amoniacal, înţepător
Acetat de amil	0,0006	pere fermentate
Benzaldehidă	0,003	migdale amare
Bisulfură de carbon	0,0026	greţos
Clor	0,010	caracteristic
Clor-fenol	0,00018	medicinal
Etil mercaptan	0,00019	zarzavat putred
Acid cianhidric	0,0011	migdale amare
Hidrogen sulfurat	0,0011	ouă stricate
Metil mercaptan	0,0011	zarzavat putred
Nitrobenzen	0,03	migdale amare
Scatol	0,0012	fecaloid
Bioxid de sulf	0,009	înţepător, acid

Gustul şi mirosul specific pot fi îndepărtate prin tehnica obişnuită de tratate a apei cu coagulanţi, cu ozon, cărbune activat, prin clorinare etc., dar sunt şi cazuri când aceste metode nu dau rezultate satisfăcătoare.

Unele substanţe prezente în apă pot imprima un gust şi un miros caracteristic şi cărnii peştilor, făcându-i necomestibili, cum ar fi unele hidrocarburi (de exemplu stirenul), unii derivaţi ai benzenului şi toluenului, acizii naftenici, insecticide organoclorurate şi organofosforice etc. Pentru multe substanţe limita de toxicitate este mai mare decât concentraţiile minime, care pot imprima cărnii peştilor un miros neplăcut.

În general, substanţele complexe dau un miros mai puternic decât substanţele simple.

2.2.4. Procese biologice

Prezenţa unor micro- sau macroorganisme care au o acţiune negativă, asupra condiţiilor igienice ale apei sau asupra utilizării acesteia în economie constituie o impurificare biologică. Unele organisme (bacterii patogene, virusuri, protozoare parazite, viermi paraziţi etc.) pot avea o acţiune directă asupra sănătăţii omului; dezvoltarea în număr mare a unor alge provoacă fenomenul de „înflorire" a apei, cu consecinţele cunoscute. Dezvoltarea puternică a unor bacterii saprofite, ciuperci, protozoare etc, conferă cursului de apă un aspect neplăcut, iar dezvoltarea în masă a unor bacterii autotrofe sau a unor metazoare poate produce neajunsuri instalaţiilor de alimentare cu apă sau altor lucrări hidrotehnice. Unele din aceste organisme pot fi aduse în apele de suprafaţă direct prin efluenţii industriali şi menajeri iar altele se dezvoltă în apele murdărite datorită condiţiilor favorabile pe care le găsesc acolo.

Impurificarea biologică este adesea consecinţa impurificării organice a apelor. Este cunoscută dezvoltarea în cantitate foarte mare a aşa-numitelor „ciuperci de apă poluată" (în care sunt incluse ciupercile *Leptomitus lacteus, Fusarium aquaeductum*, bacteriile *Sphaerotilus natans, Cladothrix dichotomus*, protozoarul *Carchesium*) datorită existenţei în apă a unor mari cantităţi de materii organice. Prezenţa lor în masă dă nu numai un aspect neplăcut apei, dar în anumite împrejurări poate da naştere aşa-numitului fenomen de „poluare secundară". Acelaşi lucru se întîmplă şi în cazul dezvoltării excesive a algelor, care produc fenomenul de „înflorire", şi chiar al dezvoltării puternice a macrofitelor, care are loc în apele impurificate cu substanţe organice. Pe de altă parte, unele alge albastre, dezvoltate în număr mare, pot da gastroenterite omului şi animalelor. Se semnalează chiar moartea unor vite care s-au adăpat din bălţi în care se dezvoltase în masă alga *Nostoc rivulare.*

Apele pot fi contaminate cu virusuri care provoacă unele boli cum este poliomielita, sau cu bacterii patogene, ca: bacilul antraxului şi bacilul lui Koch.

Mai trebuie amintit că dezvoltarea în cantitate mare a ciupercilor în apa poluată, a bacteriilor feruginoase sau a unor moluşte poate duce la înfundarea unor conducte de apă.

Efectele produse de apele uzate asupra bazinelor receptoare

După cum cauzele care acţionează asupra sistemelor acvatice în procesul de impurificare sunt foarte diferite, tot aşa şi efectele produse asupra condiţiilor fizico-chimice şi biologice sunt multiple, suprapunându-se parţial sau integral. Dintre acestea rezumăm, în concluzie, pe cele mai importante:

✓ Materiile organice biodegradabile se descompun, ducând la dezoxigenarea apei din receptor. Aceasta are o influenţă directă asupra peştilor şi asupra tuturor organismelor acvatice şi o influenţă indirectă prin apariţia unor produşi de descompunere vătămatori; rezultatul final este o restructurare a întregii biocenoze acvatice.

✓ Materiile în suspensie se depun în albia bazinului receptor; distrugând organismele bentale şi alterând locurile de pontă ale peştilor. Dacă suspensiile sînt predominant organice, la efectele arătate se adaugă dezoxigenarea apei şi apariţia de produşi toxici. Din cauza gazelor produse în procesul descompunerilor, cantităţi de mâl putred sunt antrenate în masa apei, înrăutăţind şi mai mult situaţia şi transformând peisajul.

✓ Substanţele corosive (acizii şi bazele) şi substanţele toxice pot provoca moartea peştilor şi a tuturor organismelor acvatice, în funcţie de natura şi de concentraţia lor. Distrugerea bacteriilor va avea consecinţe negative asupra procesului de autoepurare. Posibilitatea de utilizare a apelor intoxicate în economie este integral pierdută.

✓ Microorganismele patogene, care pot apărea mai cu seamă în timpul epidemiilor, duc la o contaminare a apei, cu consecinţe grave pentru sănătatea publică.

✓ Efluenţii cu temperatură ridicată pot conduce la o modificare a regimului termic din receptor cu consecinţe asupra vieţii acvatice: activarea proceselor biochimice de descompunere a materiei organice, dispariţia unor forme de organisme, modificări în ciclurile de dezvoltare a unor plante şi animale.

✓ Apa în care sunt prezente substanţe care îi imprimă gust şi miros neplăcut, devine inutilizabilă pentru băut sau pentru alimentarea unor industrii. Epurarea acestor ape uzate întâmpină adesea mari dificultăţi.

✓ Prezenţa în apă a unor materii organice sau substanţe biogene rezultate din procesele de descompunere ale acestora favorizează dezvoltarea în masă a unor microorganisme - bacterii filamentoase, ciuperci, ciliate -, care pot acoperi în întregime albia râului, ducând la o distrugere a echilibrului biologic din sistem. Prin descompunerea lor după

moarte, se produce fenomenul de poluare secundară, caracterizat prin apariția de mirosuri grele, dezoxigenarea apei etc.

✓ Prezența unor săruri minerale în exces poate duce la creșterea durității apei, făcînd-o inutilizabilă (sau greu utilizabilă) pentru unele procese industriale sau pentru alimentările cu apă potabilă. La toate acestea trebuie adăugate și alte neajunsuri: creșterea turbidității apei, apariția de spumă, colorarea apei etc.

✓ Prezența uleiurilor și, în general, a produselor petroliere constituie o categorie de poluare cu efecte, directe asupra organismelor acvatice și cu efecte indirecte, ca: dezoxigenarea, intoxicarea, imprimarea unui gust și miros neplăcut apei și cărnii animalelor acvatice.

Procesul de eutrofizare a apelor

Ca urmare a îmbogățirii apelor cu materiale organice și, apoi, cu cele minerale, îndeosebi cu azot și fosfor, are loc în apele de suprafață și, în mod deosebit, în cele închise (lacuri, bălți etc.) o creștere luxuriantă a plantelor de apă și, în mod special, a algelor. În condiții naturale, fenomenul este foarte lent, desfășurându-se la scara geologică a timpului și corespunde evoluției normale a lacurilor și a altor mase de ape dominante. Fenomenul natural este declanșat, puțin câte puțin, dar ireversibil, de aportul continuu de materiale antrenate prin eroziune de pe versanți spre lacuri, concomitent cu multiplicarea organismelor vii. Deversările antropice în aceste lacuri și bălți (bazine închise) a unor cantități importante de materiale organice fermentabile, precum și afluirea unor cantități mari de fosfați și nitrați accelerează considerabil procesul de eutrofizare. Pentru a distinge această evoluție patologică a fenomenului normal de eutrofizare se poate vorbi, de asemenea, și de fenomenul de distrofizare. Accidentele distrofice se produc, de asemenea, în ape lotice, curente, unde are loc o sudură pe înălțime, permanentă, a apelor. Principalele etape ale fenomenului natural de eutrofizare pot fi schematic prezentate în figura 2.1.

În stadiul I, lacul este supus unei poluări crescânde datorită apelor periferice care deversează importante cantități de săruri minerale nutritive. În stadiul II, bogăția în elemente nutritive declanșează o proliferare a algelor în stratul de suprafață. Încărcarea lacului cu biomasa vegetală antrenează o diminuare a transparenței apelor. Intensitatea fotosintezei crește intens, mai ales în straturile de suprafață. Toate aceste fenomene contribuie la creșterea cantității de oxigen dizolvat în apele superficiale ale lacului.

În stadiul III, moartea şi descompunerea unei mase considerabile de alge antrenează consumarea rapidă a oxigenului încă conţinut în straturile profunde ale lacului. Acesta se găsea înaintea acestei faze complet separat, printr-o chimioclină orizontală, faţă de apele superficiale bogate în oxigen. Viteza de depunere a mâlului bentic se accelerează. Prin aprovizionarea în oxigen a epilimonului vor dispărea salmonidele, care vor fi înlocuite prin ciprinide, ce vor profita de supraîncărcătura stratului superficial în materie organică.

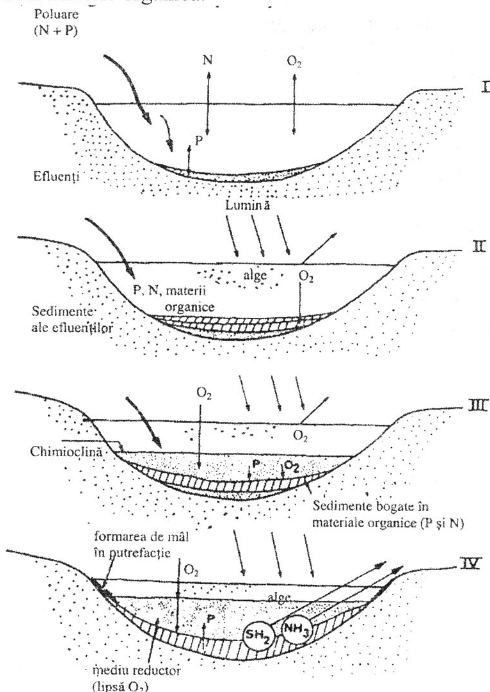


Figura 2.1. Schema principalelor faze de eutrofizare a apelor din bălţi (Ramade, F., 1981, citat de M. Berca, 2000)
I – Poluare crescândă; II – Proliferarea algelor; III – Descompunere anaerobă; IV – Autoaccelerarea eutrofizării prin mobilizarea fosfaţilor

În stadiul IV, dispariţia totală a oxigenului în straturile profunde antrenează apariţia fermentaţiei anaerobe. în consecinţă, se degajă hidrogen sulfurat, metan şi amoniac, ca simptome caracteristice. Faza ultimă a unei asemenea evoluţii este o stare septică, în întregime azoică, cu tendinţă de mlaştină, creatoare de turbă.

În funcţie de gradul de eutrofizare, lacurile se împart în:

- lacuri oligotrofe (eutrofizare slabă);
- lacuri mezotrofice (eutrofizare medie);
- lacuri entrofe (eutrofizare mare).

Tabelul 2.3

Indicatori pentru procesul de eutrofizare (conform STAS 4707-88)

Indicatorul	Valori admise		
	Lacuri naturale şi de acumulare		
	Oligotrofe	Mezotrofe	Eutrofe
Grad de saturaţie in oxigen (%)	min. 70	40... 70	max. 40
Substanţe nutritive:			
- azot total (N) (mg/dm^3)	max.0,3	max. 1	min. 1,5
- fosfor total (P) (mg/dm^3)	max. 0,03	max. 0,1	min. 0,15
Biomasă fitoplanctonică (mg substanţă umedă/dm^3)	până la 10 excl.	de la 10 incl. la 20 excl.	min. 20

În tabelul 2.3, sunt prezentaţi principalii indicatori ai procesului de eutrofizare. Începând cu fenomenul de înflorire şi terminând cu cel de lubrificare-azoificare, circuitul apelor prin eutrofizare este, în întregime, dereglat. Apa se confundă cu materia organică, rezultând noi componente. Poluarea se depoluează prin sedimentare, apa se curăţă, dar lacul se împuţinează în apă curată. Există o metamorfoză convenabilă sau inconvenabilă în modul în care sunt dialectic văzute fenomenele.

2.3. Autoepurarea apelor de suprafaţă

Prin autoepurare se înţelege ansamblul proceselor naturale de epurare, prin care receptorii sunt readuşi la caracteristicile lor calitative iniţiale. Aceste procese naturale de epurare se desfăşoară după aceleaşi legi obiective, indiferent de natura receptorului, în schimb desfăşurarea lor ca durată sau ordine de succesiune şi amplasare, depind de gradul de impurificare, de temperatură, de viteza şi timpul de curgere al apei, până la punctul de folosinţă, de mărimea depozitelor de sedimente pe patul albiei, de hidrografia bazinului etc.

Autoepurarea este rezultatul unor complicate procese fizice, chimice şi biologice în care numeroşi factori acţionează, împreună sau separat, fiecare putând avea o anumită pondere după tipul de impurificare şi după caracteristicile receptorului. Dacă de pildă impurificarea este produsă de materii solide, aflate în suspensie, atunci mecanismul principal care acţionează în procesul de autoepurare îl constituie sedimentarea, care la rândul său este condiţionată de anumiţi factori fizici şi chimici. Dacă agentul impurificator este un acid sau o bază, autoepurarea se va realiza pe cale chimică, prin neutralizarea acestora, iar dacă este vorba de materii organice, rolul principal revine organismelor acvatice, îndeosebi bacteriilor.

Caracteristicile hidrologice şi fizico-geografice ale receptorului – viteza de curgere a apei, adâncimea, natura fundului – au de asemenea un rol important, determinând în mare măsură ponderea diferiţilor factori chimici.

Factorii de mediu pot interveni în acest proces simultan sau într-o anumită succesiune. Între ei există o interdependenţă, în momentul când intră în acţiune un factor şi intensitatea cu care el acţionează fiind condiţionate de alţi factori. Astfel, cantitatea de oxigen dintr-o apă, necesară pentru procesele de oxidare ale materiei organice depinde, între altele, de cantitatea de alge, iar prezenţa acestora este condiţionată de lumină a cărei intensitate este în funcţie de gradul de turbiditate al apei ş.a.

Încărcarea cu substanţe poluante, unele excesiv de toxice a schimbat mult această concepţie în secolul nostru.

Poluarea se realizează pe trei căi majore:

➢ *introducerea în acvatorii a unor substanţe biogene*, care acţionând ca fertilizanţi determină modificarea în sens negativ a echilibrului natural al populaţiilor;

➢ *introducerea unor substanţe toxice*, care lipsesc, în mod natural din ecosisteme, sau crearea unor concentraţii anormale, cu efect nociv asupra unor hidrobionţi;

➢ *introducerea de agenţi patogeni* sau a unor microorganisme care schimbă direcţia proceselor biologice.

După vărsarea apelor uzate în apele de suprafaţă, are loc modificarea proprietăţilor fizice şi sedimentarea substanţelor în suspensie, cauzând o poluare primară cu efectele arătate mai sus. Prin frmentarea materiilor organice din substanţele în suspensie depuse, rezultă o poluare secundară a receptorului caracterizată prin degajarea gazelor de fermentaţie, care

antrenează restul de suspensii la suprafața apei, pe care le transportă în aval de curentul apei.

Dacă nu intervin alte surse de impurificare pe parcursul apelor, se constată că, treptat, ca urmare a unor fenomene complexe bazate îndeosebi pe capacitatea de dizolvare a aerului și pe existența bacteriilor mineralizatoare, materiilor organice introduse în apele uzate se oxidează. În acest mod apa de suprafață revine la starea ei inițială. În cazul în care impurificarea nu are loc apar o serie de modificări cu efecte negative, adesea catastrofale pentru un ecosistem:

• Deversarea unei ape reziduale neepurate într-un ecosistem stagnant, lac, iaz poate conduce la instalarea unei perioade temporare de modificare *„septică"*, care constă în îmbogățirea mediului în substanțe organice, ceea ce are ca efect epuizarea oxigenului și de aici modificarea densității unor organisme, deci inducerea dezechilibrului între populații.

Prin mineralizarea substanțelor organice, ca urmare a acțiunii microorganismelor se pot acumula în apă o serie de produși metabolici și de nutrienți anorganici, care vor favoriza procesele de *„înflorire algală"*, cu efecte primare și secundare nebănuite.

Cercetările privind consecințele poluării au fost orientate mai ales în cazul râurilor în care au fost deversate ape neepurate.

Între modificările majore care apar menționăm:

➢ Instalarea și dezvoltarea intensă a bacteriei coloniale, filamentoase *Sphaerotilus natans*, care se fixează pe roci sau pe alte suporturi din apă și formează matricea pentru dezvoltarea altor bacterii sau pentru protozoare, constituindu-se astfel o comunitate de microorganisme cunoscută sub numele de *biocenoză heterotrofă.*

Biocenoza hetrotrofă se dezvoltă în prima perioadă, adesea în mod exponențial, determinând degradarea substanțelor organice cu consum de oxigen.

Bacteriile asociate cu *Sphaerotilus natans* se dezvoltă într-un mediu anaerob sau la concentrații reduse ale oxigenului. În condițiile unei poluări organice se dezvoltă organismele facultativ și obligat anaerobe, care devin componentele dominante ale microbiotei. Prin acțiunea acestora mediul devine anoxic.

În situația în care oxigenul este consumat în totalitate, coloniile filamentoase de *S. natans* mor și intră în putrefacție, conducând la acumularea de H_2S, ca urmare a acțiunii bacteriei *Desulfovibrio desulfuricans.*

În prezența H_2S se multiplică rapid diferite specii de *Beggiatoa, Thiothrix, Thiobacillus.*

Unele ape poluate conţin bacterii denitrificatoare (*Thiobacillus denitrificans, Micrococcus denitrificans*) care se multiplică rapid, de asemenea bacterii metanogene şi a celor care utilizează compuşii fierului, cum ar fi: *Thiobacillus ferooxidans, Leptothrix ochracea* şi altele, ceea ce provoacă un dezechilibru în microbiota normală.

Sunt expuse la anoxie sedimentele la nivelul cărora cantitatea de oxigen este mică. Sedimentul fiind anoxic populaţia de animale care se găseşte în zonă se reduce şi poate să dispară.

2.3.1. Factorii care influenţează procesul de autoepurare

Autoepurarea este un proces complex care implică mecanisme fizice, chimice şi biologice în funcţie de natura şi gradul poluării. Autoepurarea se realizează în esenţă prin îndepărtarea din masa apei a materiilor solide în stare de suspensii şi prin transformarea unor substanţe pe cale chimică sau biochimică.

Aceste procese, dinamica lor, sunt influenţate de numeroşi factori fizici, chimici şi biologici.

Factorii fizici

Principalii factori fizici care joacă un rol direct sau indirect în autoepurarea apei sunt: procesul de sedimentare a sedimentelor, lumina, temperatura şi mişcarea apei.

Sedimentarea. S-a arătat că una din caracteristicile apelor impurificate este turbiditatea lor crescută, datorită substanţelor coloidale şi suspensiilor. Limpezirea apei constituie deci o parte esenţială a procesului de autoepurare şi se realizează prin depunerea materiilor în stare de suspensie pe fundul apei.

Procesul de sedimentare este condiţionat la rândul său de natura suspensiilor şi de anumite caracteristici ale apei (vezi capitolul I):

- greutatea specifică;
- viteza de curgere;
- densitatea;
- vâscozitatea;
- temperatura.

Un rol important în sedimentarea poluanţilor îl are temperatura apei (sedimentarea efectuându-se mai bine în apă caldă), adâncimea şi mai ales viteza de curgere (cu cât aceasta este mai redusă cu atât sedimentarea este mai bună). Concomitent are loc şi o scădere a numărului de germeni, care fiind în mare parte absorbiţi de particule, se sedimentează odată cu ele. Aceasta explică de ce sedimentul este mai bogat în germeni decât apa

râului sau lacului. Sedimentarea interesează, de asemenea, paraziţii şi ouăle acestora.

Lumina are o importanţă deosebită influenţând direct sau indirect reacţiile chimice şi procesele biologice care intervin în autoepurare. Lumina constituie sursa de energie pentru procesele fotosintetice şi pentru unele reacţii fotochimice şi determină mişcări pe verticală ale unor organisme acvatice (fototropism). Totodată, lumina cu lungime de undă mică (razele ultraviolete) este un agent bactericid şi bacteriostatic (îndeosebi la suprafaţa apelor), contribuind şi pe această cale la procesul de autoepurare.

Temperatura influenţează majoritatea proceselor fizice, chimice şi biologice care participă în cadrul autoepurării. S-a arătat că viteza de sedimentare a suspensiilor, viteza unor reacţii chimice, intensitatea proceselor metabolice ale organismelor acvatice sunt direct influenţate de temperatură. Tot temperatura influenţează regimul oxigenului în apă, intensitatea proceselor de descompunere bacteriană, gradul de toxicitate al unor substanţe etc. Temperatura acţionează direct şi asupra germenilor patogeni pătrunşi în apă, în sensul că aceştia, fiind adaptaţi temperaturii corpului uman, nu întâlnesc condiţii prielnice de supravieţuire îndelungată.

Mişcarea apei influenţează procesul de amestec al apelor uzate cu cele ale receptorului, viteza de aerare, viteza de sedimentare a suspensiilor etc., şi joacă un rol important în popularea cu organisme a bazinelor acvatice.

Diluţie şi amestec. După deversarea dintr-un receptor (râu, fluviu ori lac) a apelor reziduale, are loc o diluţie a acestora din urmă în masa receptorului. Diminuarea gradului de poluare în aval de locul de deversare depinde de gradul de diluţie care se exprimă prin raportul dintre debitul receptorului (Q) şi debitul apelor reziduale (q). Diluarea apelor reziduale în apa râului, va fi deplină după amestecul complet al apelor reziduale cu apa râului. Cu cât diferenţa dintre Q şi q este mai mică şi cu cât receptorul are un debit mai mic cu atât mai repede se va produce un amestec complet.

Viteza de realizare a amestecului este influenţată nu numai de raporturile cantitative Q/q, ci şi de caracterul cursului de apă (viteza de curgere, turbulenţă şi grad de aerare etc.). În râurile cu albii înguste şi cu curs tumultuos, amestecul se face mult mai bine şi mai repede decât în râurile late şi cu curs lin. În aval de locul unde amestecul este complet, indicatorii sanitari de calitate a apei devin uniformi dacă nu intervin alte impurificări.

Greutatea specifică şi vâscozitatea apei variază cu temperatura şi cu concentraţia în săruri minerale, influenţând condiţiile de amestec a apei uzate cu apele receptorului. Apa fără săruri are greutate specifică maximă la temperatura de 4^0C, iar la apa cu săruri greutatea specifică creşte liniar cu conţinutul în aceste săruri. Vâscozitatea apei creşte cu conţinutul în săruri şi scade cu temperatura.

Caracteristicile hidraulice ale albiei (debitul, adâncimea, lăţimea, panta, viteza de curgere a apei, relieful patului albiei, sinuozitatea albiei etc.) constituie elemente de o deosebită importanţă pentru evidenţierea posibilităţilor de autoepurare ale apelor de suprafaţă.

Prin evacuarea apelor uzate în apele de suprafaţă, are loc un proces fizic de amestec al celor două fluide, proces care depinde, în mare măsură de caracteristicile hidraulice ale receptorului. Astfel, cantitatea de substanţe poluante de un anumit tip (în suspensie, minerale sau organice etc.), după amestec, se poate determina cu relaţia:

$$C_{am} = \frac{CQ + cq}{Q + q}$$

unde:

C_{am} = cantitatea de substanţă poluantă de un anumit tip care se găseşte în amestecul dintre apa uzată şi a receptorului.

C = idem, în apa receptorului înainte de vărsarea apei uzate.

c = idem, în apa uzată.

Q = debitul receptorului, care reprezintă debitul mediu lunar minim anual, cu probabilitatea de 95%.

q = idem, al apelor uzate ($Q_{zi\ max.}$).

În zona de vărsare a apelor uzate se produce o diluare a acestora la început parţială şi apoi completă, când amestecul dintre cele două fluide devine omogen.

Gradul de diluţie corespunzător amestecului omogen este definit de raportul dintre debitul receptorului Q şi debitul apelor uzate, fiind exprimat prin relaţia:

$$d = \frac{Q}{q}$$

Debitul apei de suprafaţă (al receptorului), Q, este aşa cum s-a arătat debitul lunar minim anual, cu probabilitatea de 95%, mărimea acestuia fiind stabilită de organul de gospodărire a apelor care emite acordul pentru deversarea apelor uzate. Pentru unităţile economice care deversează ape uzate prin mai multe guri de vărsare, gradul de diluţie se determină corespunzător debitului total evaluat.

Deoarece în zona de deversare a apelor uzate nu poate avea loc un amestec complet, în calcule nu trebuie considerat întregul debit al râului. Din acest motiv, diluţia reală a apelor uzate la un moment dat, sau distanţa faţă de punctul de deversare, va fi dată de relaţia de mai sus, corectată cu ajutorul unui coeficient, numit coeficient de amestec, care reflectă partea din apele receptorului ce se amestecă cu apele uzate în diferite secţiuni intermediare ale receptorului până la secţiunea de amestec omogen. Relaţia de calcul a diluţiei reale se prezintă sub forma:

$$d' = \frac{a \cdot Q}{q}$$

Coeficientul de amestec, a, prezintă valori subunitare care cresc pe măsură ce secţiunea de calcul a diluţiei este mai aproape de cea a amestecului complet, unde a = 1; produsul a·Q reprezintă debitul de diluţie al receptorului. Cu cât este mai mare diferenţa dintre debitul apelor uzate şi debitul receptorului, cu atât este mai mare distanţa dintre locul de deversare a apelor uzate şi locul unde se produce amestecul complet.

Coeficientul de amestec se determină cu formula stabilită de I. D. Rodziler:

$$a = \frac{1 - e^{-\alpha\sqrt[3]{L}}}{1 + \frac{Q}{q} e^{-\alpha\sqrt[3]{L}}}$$

în care:

α - este un coeficient care ia în considerare factorii hidraulici ai procesului de amestec;

L – distanţa dintre succesiunea de evacuare a apelor uzate şi secţiunea de calcul care se consideră la 1 km amonte de secţiunea de folosinţă.

Din această ecuaţie rezultă că, cu cât diluţia (Q/q) este mai mare, cu atât amestecul se face mai greu, respectiv, a, are o valoare mai mică.

Coeficientul α se determină cu ajutorul expresiei stabilită de V. A. Frolov, sub forma:

$$\alpha = \xi \cdot \varphi \cdot \sqrt[3]{\frac{D_T}{q}}$$

în care:

ξ - coeficient ce caracterizează modul de evacuare a apei uzate în receptor; pentru evacuări concentrate, lângă lac, ξ = 1,0; evacuarea în talveg, în zona de viteze maxime, ξ = 1,5; evacuarea în talveg, prin intermediul instalaţiilor de dispersie, ξ = 3,0.

φ - coeficient de sinuozitate al receptorului (raportul dintre distanţa reală, după talveg şi distanţa în linie dreaptă între secţiunea de evacuare a apelor uzate şi secţiunea de calcul);

D_T – coeficientul difuziei turbulente, care pentru râurile de şes, se poate obţine din relaţia:

$$D_T = \frac{V \cdot H}{200}$$

În care:

V – viteza medie a receptorului în m/s;

H – adâncimea medie a receptorului, în m;

Distanţa L_{am} în m, în care se realizează amestecul total al apelor uzate cu debitul receptorului se determină prin intermediul ecuaţiei:

$$a = \frac{1 - e^{-\alpha \sqrt[3]{L}}}{1 + \frac{Q}{q} e^{-\alpha \sqrt[3]{L}}}$$

rezolvată în raport cu L, obţinând următoarea expresie:

$$L_{am} = \left[\frac{2,3}{\alpha} \cdot \log \frac{aQ + q}{(1 - a)q} \right]^3$$

Se constată că în secţiunea transversală, unde are loc amestecul complet, a=1, corespunde unei distanţe infinite. Din acest motiv, în calculele practice, se consideră a = 0,7-0,8, adică secţiuni transversale în care apa uzată se amestecă în procent de 70-80% cu debitul receptorului.

Pentru a favoriza realizarea unui amestec cât mai eficient şi pe distanţe relativ mici a celor două feluri de apă, se recomandă soluţia de evacuare prin dispersie a apelor uzate. În acest mod se crează condiţii optime de desfăşurare a procesului de autoepurare a receptorului care urmează a neutraliza poluanţii determinaţi.

Factorii chimici

Factorii chimici acţionează de obicei împreună cu cei fizici şi biologici, fie simultan, fie succesiv, unii creând premizele pentru ceilalţi. Un proces de degradare al substanţelor organice, de exemplu, poate fi început de către factorii biologici, continuat de cei chimici şi desăvârşit tot de cei biologici.

Oxigenul este elementul cu cea mai mare importanţă în realizarea procesului de autoepurare, în funcţie de prezenţa şi concentraţia sa desfăşurându-se descompunerea biochimică a substanţelor organice,

oxidarea unor substanțe minerale și popularea mediului cu organisme aerobe.

Regimul de oxigen al unui bazin de apă ne oferă o imagine clară asupra productivității biologice și a capacității sale de autoepurare. Dinamica aerării și dezoxigenării apei variază în funcție de mai mulți factori (vezi capitolul I) și în special de mișcarea apei.

Atâta timp cât cursul de apă conține suficient oxigen (prin fotosinteză și prin reaerare la suprafața apei), procesul de autoepurare se desfășoară în mod normal. Scăderea cantității de oxigen dizolvat în apă poate avea loc ca urmare a proceselor de respirație a organismelor acvatice, a proceselor de mineralizare a materiilor organice și ca rezultat al oxidării unor compuși chimici.

Dioxidul de carbon constituie sursa principală de carbon pentru sintetizarea substanțelor organice de către plante. Acest gaz se află în apă în stare liberă și combinat sub formă de carbonat și bicarbonat de calciu, între aceștia existând un echilibru.

Dioxidul de carbon acționează în cadrul fotosintezei (asimilația clorofiliană care se produce în straturile superioare ale apei, pe lângă absorbția de către plante a CO_2 și eliberare de oxigen, descompunerea hidraților de carbon în compuși simpli (cum ar fi carbon, amidon etc.) și în reacțiile chimice cu diferite substanțe poluante ajunse în receptor.

Mineralizarea materiilor organice în condițiile naturale – autoepurarea – se realizează mult mai încet ca în condiții artificiale. Astfel o reducere de 90% a CBO_5 necesită cca 10 zile în apa unui râu mare și adânc, în timp ce într-un bazin cu nămol activ sunt necesare 5 ore, iar într-un filtru biologic procesul se termină într-o oră.

Procesul de autoepurare mai este influențat și de alți componenți chimici ai apei, care contribuie la crearea condițiilor de viață ale organismelor acvatice sau favorizează unele reacții fizico-chimice și biochimice: fierul și manganul, azotul, fosforul, sulful, siliciul, magneziul, potasiul, aluminiul și unele oligoelemente.

Factorii biochimici

Procesele biochimice de transformare și descompunere a materiei organice sunt mult mai complexe și diverse. O serie de microorganisme (bacterii, ciuperci, etc.) participă la aceste procese, fiecare din ele fiind realizate de o anumită grupă de organisme. Complexitatea acțiunilor și interacțiunilor dintre diferitele grupe, duce la transformarea și dezintegrarea substanțelor organice, la scindarea moleculelor cu greutate moleculară ridicată și la mineralizarea lor. O serie de factori cum ar fi:

temperatura, insolaţia, pH-ul, tensiunea oxigenului din mediu, etc. influenţează modul şi intensitatea de descompunere a substanţelor organice. Astfel temperatura acţionează după legea lui Van` Hoff, adică descompunerile se activează cu creşterea T, viteza reacţiilor chimice dublându-se la o creştere a acesteia cu 10°C.

Procesele de asimilare, fotosinteza, depind de lumină; un pH ridicat, scăzut sau mediu, condiţionează existenţa anumitor organisme, astfel încât, cunoscând asociaţia microorganismelor se poate deduce pH-ul mediului lor vital. Tensiunea oxigenului, foarte importantă determină modul cum vor decurge transformările biologice ulterioare. Dacă oxigenul este abundent, procesele de descompunere vor avea loc pe cale aerobă; dacă acest gaz vital lipseşte, descompunerile se vor face pe cale anaerobă, astfel că produsele de dezintegrare finală vor fi cu totul altele.

Procesele de autoepurare a apei se desfăşoară în mod diferit şi se evidenţiază prin indicatori de asemenea diferiţi, după cum este vorba de poluări cu substanţe organice uşor biodegradabile din apele rezidual menajere sau dimpotrivă cu substanţe greu biodegradabile, cum ar fi poluările cu reziduuri petroliere de fenoli, detergenţi, etc.

Exemplificăm în cele ce urmează modul cum se desfăşoară procesele de autoepurare a apei în urma poluării cu ape reziduale fecaloid – menajere. În cadrul OMS s-au efectuat cercetări care pot servi ca date de referinţă în cazul poluării fecaloid – menajere. Se constată că imediat în avalul descărcării apelor reziduale se produce o scădere marcantă a oxigenului solvit şi concomitent o creştere foarte mare a cerinţei biochimice de oxigen (Fig. 2.2). Oxigenul solvit atinge o valoare minimală după 2 zile şi se restabileşte progresiv pe măsură ce procesul de autoepurare progresează. Curba CBO_5 scade progresiv ca după circa 8-9 zile, urmând ca după o distanţă parcursă de apă de 175 km să revină la valoarea anterioară deversării apelor reziduale; o comportare asemănătoare o înregistrează şi valoarea oxigenului solvit.

Cantitatea mare de substanţe organice prezente la locul deversării (în punctul zero) stimulează multiplicarea bacteriilor care, pentru a creşte şi a se reproduce, consumă oxigenul dizolvat din apă. Aceasta explică scăderea oxigenului şi creşterea cerinţei biochimice de oxigen în prima fază, pentru ca în faza a doua, pe măsură ce materia organică este degradată în aceeaşi măsură oxigenul dizolvat să crească şi CBO-ul să scadă. Datorită microorganismelor care după 3-4 zile de curgere a apei ating maximum de dezvoltare, materia organică este dezagregată în NH_3, NO_2 şi NO_3 fapt ce permite şi efectuarea unor corelaţii şi chiar a unor

prognoze privind valorile aproximative ale oxigenului solvit, ale CBO şi ale diverselor faze ale procesului de mineralizare (NH_3, NO_2 şi NO_3).

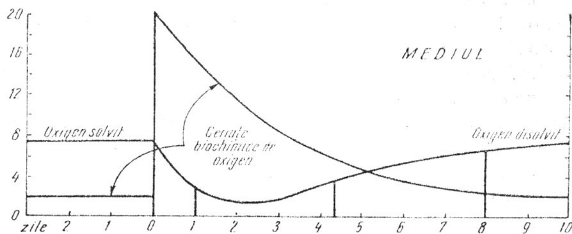


Fig. 2.2. Variaţiile CBO şi a oxigenului dizolvat dintr-un curs de apă supus poluării organice

Ţinând cont de faptul că prezenţa azotului şi fosforului în compoziţia materiilor organice din apele reziduale stimulează creşterea şi multiplicarea algelor, acestea din urmă vor prolifera în zonele în care s-a realizat autoepurarea, respectiv procesul de mineralizare a apei. Prezenţa nitraţilor, a oxigenului solvit şi absenţa turbidităţii ca şi a nămolului de fund (aceste două din urmă elemente fiind prezente imediat în aval de punctul zero al deversării), constituie un ansamblu de condiţii propice dezvoltării algelor şi înfloririi apei. În avalul deversărilor de ape rezidual menajere, se produc importante fluctuaţii ale populaţiilor de organisme vegetale şi animale. Astfel ciliatele, protozoarele, care se hrănesc cu bacterii, se vor multiplica pe conţinutul acestor bacterii, iar rotiferele şi crustaceele – principalele forme de viaţă animală microscopică dintr-un curs de apă – care sunt consumatoare de ciliate, se vor dezvolta în cele din urmă, luând locul ciliatelor (fig. 2.3.).

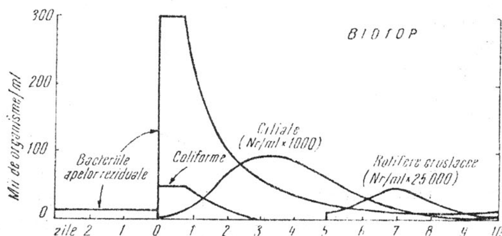


Fig. 2.3. Relaţiile existente într-un curs de apă, între elementele regimului vegetal şi cel animal

În zonele în care se dezvoltă rotiferele şi crustaceele se dezvoltă şi algele ca urmare a prezenţei nitraţilor, a oxigenului dizolvat şi a unei ape limpezi care stimulează fotosinteza. Succesiunea cantitativă şi calitativă a populaţiilor de organisme respectiv evoluţia biocenozei, reprezintă un proces real şi ordonat deci previzibil în linii mari.

În fond este vorba de un veritabil lanţ trofic care începe o dată cu biodegradarea materiei organice. Numărul speciilor de organisme cât şi numărul indicatorilor din fiecare specie variază în raport de zonele de poluare şi de autopurificarea apei. Astfel în zona de degradare şi descompunere activă a materiei organice, vor predomina viermii de nămol; în zona de recuperare vor predomina chironomidele şi cloportele, iar în zona de apă curată (unde procesul de mineralizare s-a desăvârşit), pot predomina – ca şi în zona anterioară poluării insectele acvatice (fig. 2.4).

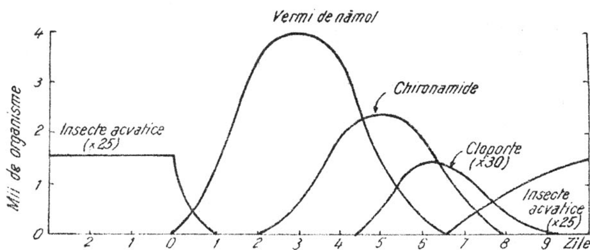


Fig. 2.4. Succesiunea diverselor specii de organisme
într-un curs de apă poluat

Ca populaţie totală de organisme, în zona de degradare şi descompunere, această populaţie este mai numeroasă dar compusă din puţine specii, acestea din urmă scăzând foarte mult şi brusc imediat în aval de punctul zero (punctul de deversare a apelor reziduale bogate în substanţe organice) pentru ca începând din zona de recuperare speciile să se diversifice apropiindu-se de situaţia normală din zona de apă curată anterioară poluării (fig. 2.5.).

Factorii biologici

Dacă factorii fizico-chimici intervin în diferite moduri în procesul de autoepurare, rolul cel mai important revine, fără îndoială, organismelor acvatice. Principalele grupe de organisme cu rol în procesul de autoepurare sunt bacteriile, protozoarele, plantele şi animalele acvatice

etc. Ansamblul de organisme în suspensie din apele naturale care intervin pentru realizarea autoepurării poartă denumirea de plancton.

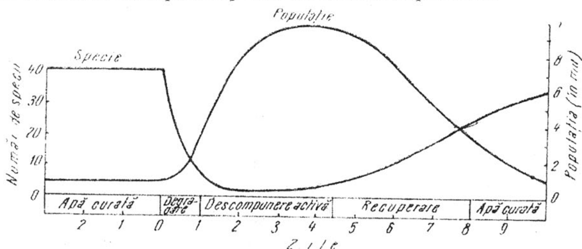


Fig. 2.5. Fluctuaţia numărului de specii de organisme după gradul de poluare a apei

Capacitatea de autoepurare depinde, în primul rând, de compoziţia cantitativă şi calitativă a biocenozelor. Între speciile care alcătuiesc biocenoza, pe de o parte, şi între acestea şi biotopul pe care îl populează, pe de altă parte, s-au dezvoltat numeroase interrelaţii, fluxul de materie si energie circulând printr-o complicată reţea de canale. Se ajunge, aşadar, în timp la un anumit echilibru în ecosistem, când biocenoza a dobândit o structură mai mult sau mai puţin stabilă, când reţeaua de canale informaţionale a căpătat o formă caracteristică. Este aşa-numita *stare staţionară* sau *stare de echilibru dinamic*, care caracterizează ecosistemele naturale neimpurificate.

Principalul mod de realizare a integralităţii în cadrul biocenozei îl constituie relaţiile trofice. Speciile dominante formează lanţurile trofice principale, care imprimă biocenozei o anumită structură, iar speciile mai slab reprezentate formează lanţuri trofice secundare. După cum s-a arătat, în apele nepoluate lanţurile trofice principale alcătuiesc ciclul „mare", iar lanţurile trofice secundare ciclul „mic". În anumite situaţii, condiţionate mai ales de abundenţa substanţelor organice alohtone, reţeaua trofică îşi schimbă structura, ciclul „mare" căpătând o importanţă redusă sau dispărând chiar, iar cel „mic" ocupând primul loc în circulaţia materiei în sistem.

În cazul impurificărilor puternice şi permanente, ca urmare a deversării de ape uzate cu conţinut organic, are loc o deranjare a echilibrului biocenotic, a stării staţionare. În zona de mare încărcare organică, zona polisaprobă, lipsesc, plantele verzi - veriga „producătoarelor" de materii organice, aceste materii fiind introduse în

sistem prin apele uzate respective. Lipsesc de asemenea şi multe alte specii de organisme, care ocupă celelalte inele ale ciclului trofic „mare" - consumatorii primari, secundari, terţiari. Prin urmare, a dispărut întregul ciclu trofic „mare". În această zonă nu există decât microorganisme care în apele neimpurificate caracterizează ciclul trofic „mic", adică bacterii, organisme bacterivore şi organisme răpitoare. În subzona α-mezosaprobă, situaţia este puţin schimbată datorită apariţiei algelor verzi şi albastre şi a unor consumatori; rolul important este deţinut mai departe tot de organismele heterotrofe descompunătoare, care formează ciclul „mic". Abia în zona β-mezosaprobă şi mai departe în zona oligosaprobă, când producătoarele capătă o dezvoltare mare, se restabileşte situaţia normală de biocenoză, se reface complet ciclul „mare", iar bacteriile, organismele bacterivore şi saprofage ocupă un loc secundar.

Pe drept cuvânt, momentul principal în complicatele procese de autoepurare, este apariţia „reducătoarelor" care valorifică sărurile minerale rezultate din descompunerea materiilor organice şi energia luminoasă a soarelui pentru a sintetiza materia organică vie. Autoepurarea se desfăşoară, prin urmare, în două faze distincte: *faza oxidativă* – prin procesele biochimice de oxido-reducere, cu ajutorul bacteriilor în care materiilor organice instabile sunt mineralizate, transformate deci într-o formă stabilă, cu producere de energie şi *faza de sinteza organică* în care pe seama materiilor prime şi a energiei solare se sintetizează materia organică, restabilindu-se astfel echilibrul biocenotic din ecosistem. În prima fază, rolul principal este jucat de organismele heterotrofe, în special bacterii, care realizează descompunerea substanţelor organice alohtone şi autohtone, iar în a doua fază de organismele autotrofe, rare, care, pe seama sărurilor minerale şi cu ajutorul energiei luminoase, sintetizează materia organică.

Evoluţia relaţiilor dintre biotop şi biocenoză, ca şi a relaţiilor dinăuntrul biocenozei, se poate urmări la nivelul întregului ecosistem acvatic. În zona puternic impurificată apar succesiuni de populaţii bacteriene, fiecare acţionând asupra mediului şi transformându-l astfel încât să devină accesibil populaţiei următoare; aceasta, la rândul său, continuă transformările biochimice, făcând posibilă dezvoltarea continuă a altor specii bacteriene. Când condiţiile chimice devin favorabile, apar organisme bacterivore, îndeosebi ciliate, iar mai departe, în aval, consumatori de ciliate (rotifere, viermi, crustacee, larve de insecte, moluşte etc.) până la ultimul nivel trofic, peştii. Pe măsură ce cantitatea de substanţe organice scade şi cea de oxigen dizolvat creşte, pe măsură ce şi

celelalte condiții fizice și chimice ale mediului se îmbunătățesc (scăderea turbidității, dispariția unor compuși toxici rezultați din descompunerea materiei organice), numărul de specii crește și cel al indivizilor scade. În acest fel, biocenoza se diversifică, lanțurile trofice se alungesc, rețeaua ecologică se complică, iar integralitatea ecosistemului crește pînă la restabilirea unei biocenoze cu valoare ecologică asemănătoare (nu identică) cu cea existentă, în zona neimpurificată din amonte. Se spune, în mod obișnuit, că apa s-a *autoepurat*.

Întregul proces al autoepurării nu este altceva decât rezultatul final al unor complicate mecanisme cibernetice de autoreglare a echilibrului prin intermediul unor conexiuni directe și inverse, între care relațiile trofice reprezintă releul principal. Sensul conexiunilor directe dintr-un râu impurificat este destul de clar, apariția unei populații de organisme fiind determinată de populația precedentă (din amonte), care a creat condiții fizico-chimice de mediu și condiții trofice favorabile. Mai greu de descifrat este însă mecanismul conexiunilor inverse, care pot varia cu tipul de ecosistem (apă curgătoare sau stătătoare), cu tipul de impurificare și cu alți factori. Problema este controversată mai cu seamă în cazul apelor curgătoare în care fluxul de materie și energie are un singur sens, de la izvor spre vărsare, și în care biocenozele sunt atât de diversificate. Luând în considerare nu numai zona impurificată, ci întregul bazin hidrografic, se poate urmări și sensul conexiunilor inverse, prin care se realizează restabilirea echilibrului biologic în ecosistem.

Situația analizată se referă la impurificările cu caracter permanent, la deversările continue și relativ uniforme de ape uzate cu conținut organic. Dacă impurificarea este însă intermitentă și se repetă la intervale mari de timp, cum este cazul fabricilor de zahăr, atunci în râul receptor, în zona din aval de deversare a apelor uzate, se succed două biocenoze caracteristice - în perioada de odihnă a fabricii, o biocenoză de apă curată, iar în campania de fabricație, o biocenoză de apă poluată. Înlocuirea unei biocenoze cu alta cere un anumit timp, astfel că se vor întâlni două perioade de tranziție, una la începutul campaniei și alta la sfîrșitul ei. În perioadele de tranziție, biocenoza este reprezentată printr-un amestec de forme de apă curată și de apă poluată, deci o biocenoză instabilă. În aceste perioade se destramă vechea rețea trofică, se rup anumite legături, construindu-se treptat o rețea nouă cu alte populații de organisme, alte relații biologice, potrivit noilor condiții de mediu. Nu mai poate fi vorba deci de o biocenoză stabilă și echilibrată.

Se mai poate lua în considerație și altă situație întâlnită uneori în practica de protecție a apelor, și anume când un bazin este umplut cu apă

reziduală cu conţinut organic; după ce a fost lăsată un timp oarecare să se autoepureze, apa este evacuată în râul receptor. S-a constatat că apele reziduale de la o fabrică de zahăr au pus în evidenţă existenţa unui proces dinamic de autoepurare care se desfăşoară în timp. Apa bazinului respectiv se populează la început cu bacterii saprofite şi diferite alte microorganisme caracteristice zonei polisaprobe. Prin activitatea acestora, substanţele organice sunt treptat descompuse, creându-se astfel condiţii favorabile pentru alte populaţii de organisme ce caracterizează subzona α-mezosaprobă, iar după un timp îndelungat acestea sunt înlocuite parţial cu organisme caracteristice subzonei β-mezosaprobe. Are loc, prin urmare, o succesiune în timp a unor populaţii de organisme animale şi vegetale caracteristice zonelor din sistemul saprobiilor. Se poate vorbi în această situaţie nu de „zone", care se succed în spaţiu, ci de „perioade" saprobe, care se succed în timp.

Este evident că în acest caz nu mai poate fi vorba de o biocenoză şi de un biotop, ci de o succesiune de biocenoze care se înlocuiesc, în timp şi care populează acelaşi bazin, în care însă condiţiile din biotop sunt succesiv schimbate chiar prin activitatea biochimică a acestor populaţii de organisme. Procesul de autoepurare este deosebit ca formă, însă egal în conţinut cu cel din apele curgătoare, în care impurificarea este continuă. În acelaşi spaţiu, în cadrul aceluiaşi ecosistem, se succed deci nu numai populaţii variate de organisme, ci şi condiţii variate de mediu. Aici, restabilirea integralităţii sistemului are loc în timp, iar mecanismul de control, deşi deosebit în aparenţă, are la bază tot strânsa interdependenţă dintre cele două componente ale acestuia, biotopul şi biocenoza.

2.3.2. Principalele grupe de organisme cu rol în procesul de autoepurare

Bacteriile au rolul principal în procesul de autoepurare a apelor, restul organismelor, cu puţine excepţii, continuând transformările începute de bacterii, eventual stimulând unele dintre ele. În regiunile impurificate se întâlnesc bacterii care se dezvoltă în mod normal în apă sau în sol şi bacterii provenite din tubul digestiv al omului.

Din punctul de vedere al nutriţiei, bacteriile se împart în autotrofe şi heterotrofe.

Bacteriile autotrofe utilizează pentru hrană substanţe minerale. Carbonul necesar pentru sinteza glucidelor, lipidelor şi protidelor îl iau din bioxidul de carbon, carbonaţi şi bicarbonaţi. Cele care îşi iau energia necesară din oxidarea unor substanţe minerale se numesc *chemosintetice,*

iar cele care folosesc lumina soarelui ca sursă de energie se numesc *fotosintetice.* Acestea din urmă posedă în celula lor pigmenți verzi sau purpurii, asemănători cu clorofila.

Bacteriile heterotrofe au nevoie de materii organice ca sursă de carbon și de energie. În acest scop, ele utilizează hidrații de carbon și aminoacizii, care împreună cu sărurile minerale servesc la sinteza materiilor celulare. Aceste bacterii se împart în: *saprofite,* care utilizează materii organice moarte și care joacă rolul principal în procesul de autoepurare, și *parazite,* care se dezvoltă în corpul organismelor animale și vegetale și care apar numai întâmplător în apele poluate; unele sunt patogene, reprezentând un pericol pentru sănătatea omului, dar acestea, în general, nu pot supraviețui mult timp în afara organismului.

Unele bacterii din apă se dezvoltă în prezența oxigenului, iar altele în absența lui. Din acest punct de vedere se pot deosebi: *aerobe,* care au nevoie de oxigen liber și care joacă rolul principal în autoepurarea apelor, *anaerobe,* care utilizează în procesele lor metabolice oxigenul combinat, chimic (din sulfați, azotați etc.), *și facultativ aerobe,* care au posibilitatea să utilizeze atât oxigenul molecular, cât și cel combinat chimic. În procesele de autoepurare a apelor încărcate cu materii organice intervin toate aceste categorii de bacterii, activitatea unora fiind condiționată de activitatea altora, succedându-se într-o anumită ordine în funcție de natura substanțelor organice, cantitatea lor, condițiile fizico-chimice și hidrologice ale apei etc.

Asimilarea substanțelor organice de către bacterii se realizează prin procese de *degradare* și de *sinteză,* în care produșii rezultați sunt utilizați în construirea materiei celulare proprii. Sinteza celulară se realizează cu ajutorul energiei produse în procesele de degradare, procese care constau în reacții de oxidare în cadrul respirației celulare. Respirația celulară constă dintr-o serie de dehidrogenări și din combinarea hidrogenului rezultat cu un acceptor, care în respirația aerobă este oxigenul dizolvat, liber, iar în respirația anaerobă o substanță oarecare.

Bacteriile aerobe sunt deci organisme care au posibilitatea de a activa oxigenul molecular ca acceptor de hidrogen, iar bacteriile anaerobe sunt adaptate să activeze în acest sens o altă substanță (ionul sulfat, azotat etc). Bacteriile facultativ aerobe pot utiliza ambele mecanisme.

Aceste reacții complexe de descompunere a materiei organice se realizează cu ajutorul *enzimelor,* care în cantități mici pot produce și accelera anumite reacții specifice - hidrolize, oxidări, reduceri -, facilitînd transformarea substanțelor organice complexe și insolubile în produși simpli, solubili.

Enzimele sunt de natură proteică şi sunt influenţate de temperatură, pH şi substanţe toxice. Unele sunt intracelulare (*endoenzime*), iar altele extracelulare (*exoenzime*). Materiile organice cu structură moleculară complexă şi care nu pot difuza prin membrana celulară sunt mai întâi descompuse cu ajutorul exoenzimelor în produşi simpli, care pot străbate membrana celulară, şi apoi sunt folosite în scop plastic şi energetic. De asemenea, materiile organice solide sunt mai întâi solubilizate şi descompuse cu ajutorul exoenzimelor si apoi încorporate în celulă.

După funcţia pe care o îndeplinesc, se deosebesc mai multe grupe de enzime: *esteraze, carboxidaze, proteaze, amilaze, deamilaze, decarboxilaze, oxidaze, dehidrogenaze* etc.

Asociate cu enzimele sunt *coenzimele,* substanţe anorganice complexe cu rol important în activitatea metabolică. Spre deosebire de enzime, au moleculă mai mică, sunt termostabile şi dializabile.

Importanţa bacteriilor în procesele de descompunere a materiei organice se datoreşte şi numărului lor foarte mare, rezultat al vitezei de reproducere în mediul nutritiv, şi, în consecinţă, al suprafeţei lor mari de acţiune. În comparaţie cu masa corpului, suprafaţa bacteriilor este foarte mare. Dacă la 1 kg din greutatea corpului omenesc revin 0,04 m^2 suprafaţă corporală, la 1 kg bacterii revin 1000 m^2 suprafaţă, deci de 100 000 de ori mai mult decât la om.

Ritmul şi eficienţa proceselor de descompunere bacteriană a materiei organice depind în mare măsură de factorii de mediu. Bacteriile sunt sensibile faţă de oscilaţiile termice, de chimismul apei, de lumina solară etc. Majoritatea bacteriilor rezistă la temperaturi mai ridicate decât cele întâlnite în mod obişnuit în apele de suprafaţă, dar condiţiile optime în care activitatea metabolică se poate desfăşura în mod corespunzător au limite restrânse, adaptarea lor la modificări termice necesitând un timp îndelungat. Bacteriile suportă un spectru relativ îngust al pH-ului (între 5,5 şi 8,5), iar diferite substanţe toxice le inhibă activitatea sau le pot ucide. Lumina solară, îndeosebi razele ultraviolete, şi radiaţiile substanţelor radioactive sunt bactericide.

2.3.3. Procese aerobe şi anaerobe în autoepurarea apelor

S-a arătat că în autoepurare descompunerea materiilor organice poate avea loc în mediu aerob sau anaerob. În zona polisaprobă au loc procese bacteriene de descompunere anaerobă a materiilor organice, caracterizate prin apariţia unor produşi intermediari toxici cu miros greu, care se pot acumula în apă sau pot ieşi în atmosferă. Pe măsură ce apa se îmbogăţeşte în oxigen dizolvat, provenit din atmosferă sau produs prin

fotosinteză, adică în zonele mezosaprobă şi oligosaprobă, se dezvoltă procese de descompunere aerobă a materiilor organice, în care, pe lângă bacterii, participă şi alte specii de organisme animale şi vegetale. În descompunerea aerobă, materiile organice sunt parţial consumate pentru sinteza de materie celulară, parţial mineralizate, fără apariţia de produşi intermediari urât mirositori.

Între procesele de anaerobioză şi aerobioză există legături reversibile. Uneori, pe fundul apei, în mâlul bogat în substanţe organice, au loc procese anaerobe, iar în stratul de apă de deasupra procese aerobe.

Treapta anaerobă a autoepurării constă din următoarele transformări mai importante:

- degradarea proteinelor, a hidraţilor de carbon şi a grăsimilor în compuşi mai simpli;
- transformarea ureei în compuşi de amoniu;
- reducerea sulfaţilor la hidrogen sulfurat iar a azotaţilor la azotiţi, azot şi amoniac.

Descompunerea proteinelor, în condiţii anaerobe, proteinele se degradează în peptone, polipeptide până la aminoacizi, care se descompun mai departe, dând naştere la diferiţi produşi în diferite condiţii de mediu: acizi graşi, amine, fenoli, crezoli, indol, scatol, mercaptan, hidrogen sulfurat, amoniac, metan, acid carbonic etc.

Dintre bacteriile saprofite care intervin în aceste deeompuneri mai importante sunt: *Bacillus subtilis, B. mesenthericus, B. mycoides, B. vulgaris (= Proteus vulgaris), B. putrificus, B. coli, Pseudomonas florescens.*

Descompunerea hidraţilor de carbon. Cea mai bine studiată, este descompunerea celulozei, constituent principal al celulei vegetale. În descompunerea celulozei pot fi deosebite următoarele faze principale:

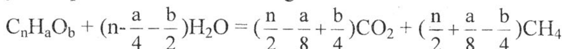
- hidroliza celulozei în celobioză;
- descompunerea celobiozei în glucoză;
- transformarea glucozei în acid tartric;
- formarea diferiţilor produşi finali, care variază după formele de fermentare.

Există o complexitate de procese, unele decurgând în paralel şi influenţându-se reciproc, altele succedându-se într-o anumită ordine. Aşa se face că, acţionând un număr mare de bacterii, din aceeaşi substanţă iniţială pot rezulta produşi finali diferiţi după speciile de bacterii respective şi după condiţiile de mediu. În anumite condiţii pot rezulta ca produşi finali: bioxid de carbon, hidrogen, acid acetic, acid butiric şi acid formic, iar în alte condiţii pot să apară bioxid de carbon, metan, acid

acetic, acid butiric sau alteori metan, hidrogen, bioxid de carbon, acid acetic.

Fermentarea metanică. S-a văzut că, atât din descompunerea anaerobă a celulozei, cât şi a proteinelor, poate rezulta metan. Substanţele organice pot fi în aşa fel descompuse, încât produsul final să fie metanul şi bioxidul de carbon. Toţi acizii graşi inferiori, alcoolii, cetonele, în condiţii anaerobe, pot fi atacaţi de metanobacterii cu producere de metan. În mediul organic de pe fundul lacurilor eutrofe, în toate apele poluate cu substanţe organice, în nămolul depus pe fundul bazinelor decantoare etc, au loc procese de fermentare anaerobă cu producere de metan şi bioxid de carbon.

Reacţia (după Buswell şi Mueller, citaţi de Klein, 1962) s-ar desfăşura după următoarea formulă generală:



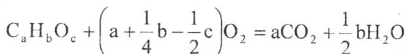
$$C_nH_aO_b + \left(n-\frac{a}{4}-\frac{b}{2}\right)H_2O = \left(\frac{n}{2}-\frac{a}{8}+\frac{b}{4}\right)CO_2 + \left(\frac{n}{2}+\frac{a}{8}-\frac{b}{4}\right)CH_4$$

Metanobacteriile reclamă pentru dezvoltarea lor prezenţa a mici cantităţi de hidrogen sulfurat şi azot. Unele substanţe toxice (Cu, Zn, Ni, Cr etc.) însă inhibă procesul de fermentare metanică, scăzând producţia de metan.

Dintre speciile de metanobacterii, cele mai bine studiate sunt: *Methanobacterium suboxydans,* care poate să oxideze numai acizii butiric, valerianic, caproic în acid acetic şi acid propionic, şi *Methanobacterium propionicum,* care poate transforma acidul propionic în acid acetic.

Treapta aerobă a autoepurării. Dacă în treapta anaerobă acţionează exclusiv bacteriile, în treapta aerobă sunt implicate toate grupele de organisme, rolul principal revenind însă tot bacteriilor.

Descompunerea materiei organice are loc până la mineralizarea ei completă, pînă la bioxid de carbon şi apă, după următoarea ecuaţie generală:



$$C_aH_bO_c + \left(a+\frac{1}{4}b-\frac{1}{2}c\right)O_2 = aCO_2 + \frac{1}{2}bH_2O$$

Dacă în moleculă se află azot, atunci acesta va fi transformat în amoniac şi, mai departe în azotaţi, iar dacă se află sulf sau fosfor, vor apărea prin oxidare sulfaţi şi, respectiv, fosfaţi. În acest fel, în procesele aerobe, oxidarea substanţelor organice este completă, fără apariţia unor produşi intermediari nocivi. Acesta este cazul protidelor, glucidelor, lipidelor şi altor substanţe întâlnite frecvent în apele uzate.

Sunt totuşi unele substanţe care nu se oxidează complet sau nu se oxidează de loc pe cale biochimică. Aşa este cazul diferiţilor produşi de

sinteză organică, care au şi o acţiune nocivă asupra florei şi faunei acvatice, cum sunt unii detergenţi şi pesticide. De asemenea, lignina este foarte rezistentă la oxidarea în apă, timpul său de înjumătăţire fiind de 3-6 luni.

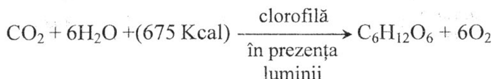
Fenolii, dimpotrivă, deşi au o acţiune toxică asupra organismelor, la concentraţii mici sunt descompuşi, constituind chiar o sursă de hrană pentru unele specii de bacterii. Se cunosc specii de *Micrococcus, Pseudomonas, Vibrio* şi *Nocardia* care oxidează compuşii fenolici. S-a observat descompunerea următoarelor concentraţii de fenoli într-o aerare de 48 de ore cu bacterii din genul *Nocardia:* 2 000 mg/l fenol, 1100 mg/1 rezorcinol, 1000 mg/l chinol, 800 mg/l pirocatechină, 600 mg/l pirogalol.

În practica protecţiei apelor, randamentul cel mai mare de epurare a apelor uzate cu conţinut organic îl dau instalaţiile biologice, care se bazează pe procese aerobe: biofiltrele şi aerotancurile. Neformându-se amoniac, hidrogen sulfurat ori alţi produşi intermediari de descompunere nocivi, acestea mai au avantajul că nu degajă mirosuri grele în zonele staţiilor de epurare respective.

2.3.4. Ciclurile principalelor elemente chimice în cursul autoepurării

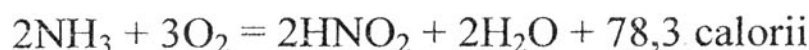
Ciclul carbonului. Substanţele organice existente în mod normal în apele de suprafaţă sau introduse prin apele uzate industriale şi menajere sunt oxidate de către bacteriile aerobe în prezenţa oxigenului dizolvat cu producere de bioxid de carbon, care este neutralizat parţial de către elementele bazice, sodiu, calciu, magneziu etc., în carbonaţi şi bicarbonaţi.

Bioxidul de carbon liber sau cel din bicarbonaţi şi carbonaţi este luat de către plantele clorofiliene, care, cu ajutorul energiei luminoase, sintetizează substanţe organice - hidraţi de carbon, grăsimi etc. - şi elimină oxigen:



$$CO_2 + 6H_2O + (675\ \text{Kcal}) \xrightarrow[\text{în prezența luminii}]{\text{clorofilă}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Ciclul azotului. Materiile organice, care conţin în molecula lor azot, se descompun pe cale aerobă sau anaerobă cu producere de amoniac. Acesta este oxidat de către bacteriile aerobe mai întâi în nitriţi şi apoi în nitraţi, prin aşa-numitul proces de nitrificare, realizat de specii de bacterii din genurile *Nitrosococcus* şi *Nitrosomonas,* care realizează prima fază a procesului, şi de specii de *Nitrobacter,* care realizează a doua fază.


$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O + 78,3$ calorii


$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3 + 21,3$ calorii

Aceste reacţii se succed rapid. Printre factorii care le condiţionează sunt: prezenţa fosfaţilor ca material nutritiv pentru bacterii, prezenţa oxigenului dizolvat şi prezenţa unei baze (de exemplu sodiu sau calciu) pentru neutralizarea acidului azotos şi azotic.

Bacteriile azotoase sunt autotrofe şi îşi procură energia necesară fenomenelor vitale din oxidarea substanţelor anorganice. Sunt foarte sensibile faţă de acţiunea substanţelor toxice; concentraţiile slabe de fier sau de mangan le inhibă sau chiar le împiedică complet dezvoltarea.

Nitraţii formaţi servesc ca hrană plantelor care îi utilizează pentru construirea substanţelor celulare. În mediu anaerob sau în prezenţa unor cantităţi foarte mici de oxigen, nitraţii sunt reduşi mai întâi în nitriţi şi aceştia în amoniac. Acest proces de denitrificare este produs de către bacteriile nitrat-reducătoare în prezenţa materiilor organice. În unele împrejurări, în acest proces pot lua naştere şi oxid nitros, şi azot liber; azotul liber poate fi luat de către *Azotobacter* sau în anumite condiţii de către algele albastre.

În procesele de nitrificare şi de denitrificare mai pot lua naştere unii produşi intermediari, ca hidroxilamina (NH_2OH) şi acidul hipoazotos ($H_2N_2O_2$).

Nitrificare:


$NH_3 \rightarrow NH_2OH \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow HNO_2 \rightarrow HNO_3$

Denitrificare:


$HNO_3 \rightarrow HNO_2 \rightarrow H_2N_2O_2 \rightarrow NH_2OH \rightarrow NH_3$

Ciclul sulfului (fig. 2.6). În bazinele acvatice, bacteriile pot utiliza sulful din săruri (de exemplu gips) şi din substanţele proteice cu conţinut de sulf.

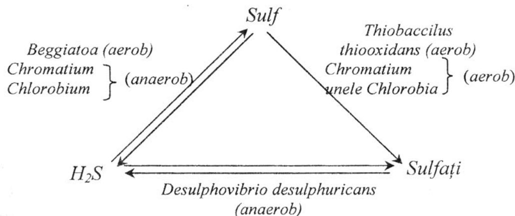


Fig. 2.6. Ciclul bacterian al sulfului

În condiţii aerobe, substanţele proteice sunt descompuse, dând sulfaţi, care persistă în apă atât timp cât există oxigen dizolvat, şi azotaţi, care să prevină reducerea sulfaţilor la hidrogen sulfurat.

La aceste transformări iau parte mai multe specii de bacterii sulfuroase:

➢ *Bacterii sulfat-reducătoare.* Cea mai studiată este bacteria anaerobă *Microspyra (Desulphovibrio) desulphuricans,* care produce hidrogen sulfurat din sulfaţi în prezenţa unui agent reducător, care este materia organică (hidraţi de carbon, alcooli, aminoacizi etc.) în mediu slab alcalin (pH = 7-8) şi la o temperatură relativ ridicată. O altă condiţie este lipsa nitraţilor. Ca produşi ai metabolismului mai pot apărea acizi organici şi bioxid de carbon. Hidrogenul sulfurat, în contact cu compuşii feroşi, dau sulfura feroasă (FeS), de culoare neagră, caracteristică mâlului de pe fundul apelor puternic poluate.

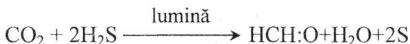
➢ *Sulfobacteriile oxidante* sunt bacteriile ce oxidează hidrogenul sulfurat pe cale aerobă în sulf liber, care se depune în celulă sub formă de granule:



$$2H_2S + O_2 = 2H_2O + 2S + 122 \text{ cal.}$$

Bacteria tipică acestei categorii este *Beggiatoa alba,* caracteristică, zonei polisaprobe, de forma unor filamente mobile, incolore, ce conţin în celule granule de sulf. Pe fundul rîurilor puternic poluate formează văluri fine, albe.

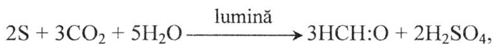
Dintre bacteriile fotosintetice, autotrofe, mai există şi altele care oxidează hidrogenul sulfurat în sulf pe cale anaerobă, în prezenţa luminii solare, folosind bioxidul de carbon ca sursă de carbon şi săruri minerale de azot, fosfor, potasiu, magneziu, după ecuaţia:



$$CO_2 + 2H_2S \xrightarrow{\text{lumină}} HCH{:}O + H_2O + 2S$$

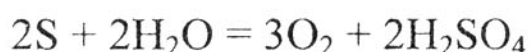
Din această categorie fac parte *Chromatium*, bacterie purpurie, şi *Chlorobium,* care conţine pigmenţi asemănători cu clorofila. Aceste bacterii pot duce şi mai departe procesul de oxidare a hidrogenului cu formare de acid sulfuric.

➢ *Bacteriile care oxidează sulful în sulfaţi* pot reacţiona fie anaerob, în prezenţa luminii, cum sunt *Chromatium* şi *Chlorobia*:



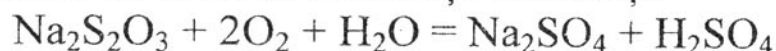
$$2S + 3CO_2 + 5H_2O \xrightarrow{\text{lumină}} 3HCH{:}O + 2H_2SO_4,$$

sau aerob, cum sînt bacteriile din grupa *Thiobacilli,* care îl oxidează în acid sulfuric:



$$2S + 2H_2O = 3O_2 + 2H_2SO_4$$

Cea mai importantă din acest grup este *Thiobacillus thiooxidans,* bacterie autotrofă care utilizează bioxidul de carbon liber ca sursă de carbon şi substanţe organice. Se dezvoltă în mediu puternic acid (pH=1-6) şi poate oxida sulful până la concentraţii mari de acid sulfuric. Poate de asemenea să oxideze tiosulfaţii în sulfaţi:



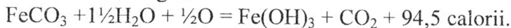
$$Na_2S_2O_3 + 2O_2 + H_2O = Na_2SO_4 + H_2SO_4$$

Ciclul fosforului. Fosforul este o substanţă biogenă, care se află în apele naturale sub formă organică şi anorganică, ca ortofosfaţi, $M_3^{'}PO_4$, $M_3^{''}(PO_4)_2$ şi $M_3^{'''}(PO_4)$. În apele naturale, fosforul se află în proporţie de circa 0,16 mg/l, exprimat în P_2O_5, iar în apele uzate fecaloid-menajere în concentraţii mai mari. Prin descompuneri bacteriene aerobe ale compuşilor organici ai fosforului se formează fosfaţi. Se cunosc şi bacterii care reduc fosfaţii în fosfiţi şi hipofosfiţi.

Fosfaţii sînt necesari vieţii plantelor, stimulând dezvoltarea algelor şi a macrofitelor. Una din cauzele „înfloririi" apelor este prezenţa unor cantităţi ridicate de fosfor în apă.

Ciclul fierului. Fierul poate exista în apă fie în formă solubilă, ca săruri feroase şi ferice sau complecşi coloidali organici şi anorganici, fie în formă insolubilă, ca hidroxid feric, fosfat feric etc. şi ca fier legat organic.

Se cunosc numeroase specii de ferobacterii autotrofe, heterotrofe sau mixotrofe. Formele autotrofe iau energia necesară proceselor metabolice din oxidarea fierului bivalent în fier trivalent. Această transformare are loc cu ajutorul unor enzime bacteriene. Din procesul de oxidare rezultă o cantitate mică de energie:



$$FeCO_3 + 1½H_2O + ½O = Fe(OH)_3 + CO_2 + 94,5 \text{ calorii.}$$

Compuşii bivalenţi de fier sunt oxidaţi în celula bacteriană, trecuţi în compuşi trivalenţi sub formă coloidală şi eliminaţi. Acest hidrosol în contact cu mediul acvatic bogat în electroliţi, se transformă în hidrogel, care precipită sub formă de sediment brun-roşcat.

Dintre bacteriile feruginonse mai răspândite sunt: specii de *Leptothrix, Crenothrix, Gallionella, Siderobacter, Naumaniella, Siderococcus* etc.

Protozoarele, într-o diversitate şi densitate variată, însoţesc întotdeauna bacteriile în apele impurificate cu substanţe organice. Dintre ele, mai importante în procesele de autoepurare sunt ciliatele şi flagelatele, care au de altfel mulţi reprezentanţi în sistemul saprobiilor.

Unii autori consideră că protozoarele au un rol esenţial în procesul de autoepurare, alţii le acordă o importanţă secundară.

S-a observat că bacteriile singure, fără prezenţa protozoarelor, sunt în măsură să ducă până la capăt procesul de epurare a unei ape cu conţinut de materii organice. Pe de altă parte, este dovedit că protozoarele singure nu pot realiza epurarea apei, însă împreună cu bacteriile grăbesc acest proces. Ele au de asemenea un rol în destrămarea flocoanelor ce se formează în apele impurificate, respectiv în absorbţia coloizilor. În acest fel regenerează particulele de nămol, mărind puterea lor de absorbţie şi grăbind procesul de descompunere a materiilor organice de către bacterii.

Protozoarele sunt, de asemenea, consumatoare de detritus, înglobând în corpul lor particule organice, ele joacă un rol important la limpezirea apei. Sunt şi forme care se hrănesc cu substanţe coloidale (ciliatul *Carchesium polypinum*), şi altele (ca *Glaucoma,* specii de *Paramaecium* etc.), care ingeră chiar materii solvite când acestea conţin aminoacizi şi vitamine.

Mulţi autori consideră că cea mai mare importanţă a protozoarelor ar consta în ingerarea de bacterii. În acest fel, ele ar contribui la menţinerea unui echilibru biologic în populaţiile respective, împiedicându-le să atingă saturaţia numerică. În aceste condiţii, activitatea metabolică a bacteriilor ar fi stimulată şi menţinută la un nivel ridicat.

Macronevertebratele au o importanţă multiplă. Luând în considerare, în primul rând, rolul lor negativ, în calitate de consumatoare de oxigen prin respiraţie, s-a demonstrat că acest consum nu are un rol important în economia generală a rîului, neafectând echilibrul general al acestuia.

Unele macronevertebrate, spongierii, briozoarele şi lamelibranhiatele îndeplinesc un rol de *filtrare a apei,* reţinând particulele solide şi contribuind astfel la limpezirea apei şi chiar la o modificare fizico-chimică a acesteia. Astfel, spongierul *Leucandon aspera,* de 7 cm lungime, filtrează în 24 de ore 22,4 l apă, iar *Spongila lacustri,* de 6-7 cm lungime, filtrează în acelaşi interval de timp 3 l apă. Scoica comună poate filtra pe zi 40 l apă, iar scoica americană, *Lampsilis lactcolus,* filtrează în 42 min 1 l apă.

Macronevertebratele mai îndeplinesc şi rolul de aerare şi de irigare a mâlului. Tubificidele şi larvele de chironomide *(Chironomus riparius, C. plumosus)* iau mâlul din adâncime, bogat în substanţe organice, şi îl transportă la suprafaţă într-o stare de mineralizare mai mult sau mai puţin avansată, favorizând astfel pătrunderea apei cu oxigen şi cu organisme aerobe în masa lui. Din acest punct de vedere, tubificidele sunt de 100 de ori mai active decât chironomidele. Substanţele solubile în apă şi cele gazoase rezultate din descompunerea anaerobă a mâlului ies mai uşor la

suprafaţă din straturile adânci când acestea sunt populate cu larve de chironomide.

Unele organisme animale bentale îndeplinesc şi rol de *stabilizatori ai mâlului*. Prezenţa larvelor de chironomide, care îşi construiesc tubuşoare din mâl, influenţează viteza de curgere a apei. Mâlul populat cu larve este mai greu răscolit de curentul apei decât cel nepopulat. Tubificidele par să fie mai puţin capabile să stabilizeze mâlul.

De asemenea, unele nevertebrate îndeplinesc rolul de *consumatori de mâl organic*. Astfel, în estuarul Tamisei, populat cu circa 400 de tubificide/m^2, acestea consumă 100-200 g mâl/m^2/zi (substanţă uscată).

În general aceste animale au şi rol indirect, prin distrugerea substanţelor organice care alcătuiesc verigi ale lanţului trofic.

Plantele clorofiliene au un rol foarte important în procesul de autoepurare a apelor ca *producătoare de oxigen*, ca *agenţi activi în metabolizarea substanţelor organice* şi îndeplinesc un *rol complementar în diferite procese* care concură în autoepurare.

Majoritatea algelor, inclusiv diatomeele, sunt capabile să absoarbă substanţe organice în stare solvită şi să prelucreze anumiţi produşi intermediari rezultaţi din descompunerea protidelor: peptone, aminoacizi, uree, acizi graşi, pe de altă parte, folosind sărurile minerale pentru hrană, îndeosebi fosfaţi şi azotaţi, plantele autotrofe pot concura la restabilirea echilibrului chimic din ape.

În acest context, s-a propus introducerea celei de-a treia trepte de epurare a apelor reziduale, reprezentată prin iazuri biologice în care, datorită activităţii plantelor, să se elimine excesul de săruri nutritive de azot şi fosfor, care altfel, ajunse în emisar, ar putea produce fenomenul de „înflorire" a apei, cu unele consecinţe negative. Unele plante sunt capabile să înmagazineze în ţesuturile lor cantităţi de metale grele (Cu, Zn, Ni), contribuind astfel la detoxifierea apei.

Macrofitele, dezvoltate abundent în apele stătătoare şi în râurile cu un curs domol, acţionează ca adevărate filtre, care reţin particulele organice solide depuse pe suprafaţa lor. Aceste substanţe sunt mai uşor supuse acţiunii bacteriilor, care folosesc în acest scop oxigenul pus în libertate prin fotosinteza plantelor. De asemenea, plantele servesc ca hrană şi loc de adăpost pentru mulţimea animalelor mărunte - crustacee, larve de insecte, moluşte, viermi etc., care îşi aduc aportul lor în procesul de autoepurare.

Rolul cel mai important al plantelor verzi în autoepurare este în oxigenarea apei. Dacă în apele curgătoare procesul de oxigenare se realizează mai ales prin difuzarea aerului atmosferic, în cele stătătoare

rolul principal revine plantelor clorofiliene, cu atât mai mult cu cât oxigenul, fiind eliminat de către plante în bule foarte mici, se dizolvă mai uşor în apă. Pe de altă parte, plantele submerse contribuie la mărirea zonei de contact dintre apă şi aer, iar prin parenchimul lor favorizează pătrunderea în apă a unei mari cantităţi de aer atmosferic.

Însemnătatea plantelor în procesul de aerare a apei depinde de densitatea acestora, de perioada lor de vegetaţie şi de alţi factori ai mediului. În faza de creştere, plantele produc creşterea considerabilă a conţinutului de oxigen, iar în perioada de descompunere a acestora, are loc o pierdere de oxigen în bazinul de apă respectiv. În orice caz, plantele reprezintă un beneficiu în bilanţul general din sistemul râurilor, deoarece producerea oxigenului are loc în anotimpul călduros al anului, când debitele cursurilor de apă sunt mici şi temperatura ridicată, pe cînd consumul de oxigen, ca urmare a putrezirii lor, se petrece toamna şi iarna, când temperatura este scăzută şi debitele sînt. mai mari.

2.3.5. Dinamica dezoxigenării şi reaerării apei în procesul de autoepurare

Dezvoltarea economiei a atras după sine şi problema impurificării apelor care a căpătat un caracter tot mai complex datorită diversităţii substanţelor chimice evacuate de industrie ca principală sursă de impurificare.

Substanţele organice insolubile, după cum s-a arătat, respectiv suspensii, detritus, sunt în cea mai mare parte consumate de organismele saprofage; dintre cele dizolvate în apă, o parte sunt luate direct de către unele alge şi protozoare, iar cele mai multe sunt descompuse de către bacterii prin procese biochimice.

La baza proceselor de descompunere a substanţelor organice se află oxigenul, elementul necesar în procesul de autoepurare. În mediul anaerob, descompunerile sunt incomplete, oprindu-se la produşii intermediari care se oxidează ulterior, o dată cu schimbarea condiţiilor de mediu.

Într-o apă, în fiecare moment este consumată în aceste procese o cantitate de oxigen, dar în acelaşi timp apare o altă cantitate prin difuzia din atmosferă sau prin fotosinteză. Deci, concentraţia de oxigen dizolvat existentă într-un punct al bazinului acvatic reprezintă rezultatul final al acestor două fenomene antagoniste - oxigenarea şi dezoxigenarea -, iar variaţiile oxigenului dizolvat şi ale consumului biochimic de oxigen în diferite puncte ale bazinului pot da o imagine concludentă asupra dinamicii procesului de autoepurare.

În zona de mare încărcare organică a unui râu, zona polisaprobă, intensitatea procesului de dezoxigenare poate depăşi într-un anumit punct - punctul critic - intensitatea reaerării şi în acest caz acolo au loc procese anaerobe de descompunere a materiei organice. Treptat, procesul de reaerare ajunge din urmă şi îl depăşeşte pe cel de dezoxigenare, în bazin reinstalându-se din nou procesele aerobe.

Dezoxigenarea apei

Consumul biochimic de oxigen este rezultatul unui şir lung de reacţii oxidative, a căror viteză şi intensitate sunt variabile. Există un *consum imediat de oxigen,* care se petrece în câteva minute sau în câteva ore şi care se datoreşte prezenţei unor substanţe reduse, uşor oxidabile, şi un *consum îndelungat de oxigen,* rezultatul unor procese biochimice produse cu ajutorul bacteriilor. Acest ultim proces formează ceea ce se cheamă *consumul biochimic de oxigen* (CBO).

Oxidarea biochimică se face în două faze:

- *faza carbonului,* care se petrece în circa 20 de zile, corespunde oxidării compuşilor cu carbon, cu producere de bioxid de carbon, şi a compuşilor cu azot, cu producere de amoniac;

- *faza de nitrificare*, în care procesul esenţial constă în transformarea amoniacului în nitriţi şi nitraţi. Aceasta începe cu puţin înainte de terminarea primei faze şi durează un timp foarte lung (fig. 2.7).

Mai bine studiată este prima fază a consumului de oxigen, în care se poate considera că întreaga cantitate de substanţă organică a fost consumată.

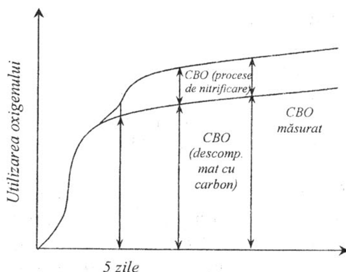


Fig. 2.7. Efectul nitrificării în testul CBO_5
(după McKinney, 1962)

Viteza de scădere a concentraţiei materiilor organice în prima fază, în prezenţa oxigenului în exces şi a bacteriilor, urmează legea reacţiilor

monomoleculare, adică viteza de reacție este proporțională în fiecare moment cu concentrația substanței din mediu care reacționează. În cazul de față, se poate spune că viteza oxidării biochimice a materiei organice este proporțională cu concentrația de materie organică neoxidată, exprimată prin oxidabilitate, sau că viteza de scădere a concentrației materiei organice este în fiecare moment proporțională cu cantitatea de materie existentă (regula lui Phelps).

Phelps (1962) a ajuns la două formule de exprimare matematică a scăderii concentrației substanței organice în apă în timpul autoepurării:

$$L_t = L_0 \cdot 10^{-k_1 t} \qquad (1)$$

în care:

L_0 - concentrația materiilor organice biodegradabile din apă *la începutul procesului*;

L_t - concentrația materiilor organice biodegradabile rămase în soluție *la timpul t*;

k_1 - constanta de dezoxigenare, valoare ce caraterizează viteza consumului de oxigen de către materiile organice din apă; ea poate fi determinată experimental;

t - timpul, în zile, în care are loc consumul de oxigen.

Cu ajutorul acestei formule se poate calcula conținutul în substanțe organice, exprimat prin consumul biochimic de oxigen al apei impurificate de cercetat în orice moment, adică L_t, dacă se cunosc valoarea inițială a consumului de oxigen L_0 și viteza acestui proces k_1.

Pornind de la formula de mai sus, s-a dedus o altă formulă:

$$X_t = L_0 (1 - 10^{-k_1 t}), \qquad (2)$$

în care:

X_t - consumul biochimic de oxigen *după timpul t.*

S-a arătat că $L_t = L_0 \cdot 10^{-k_1 t}$, în care L_0 este concentrația materiilor organice la începutul procesului. În acest caz, cantitatea de oxigen folosită, la începutul procesului (X_t) va fi egală cu concentrația materiilor organice, care este echivalentă cu consumul total de oxigen (L_0), din care se scade concentrația de substanțe organice rămase în soluție după timpul (t), adică (L_t):

$$X_t = L_0 - L_1 \qquad (3)$$

Înlocuind pe (L_t) din formula (1), se obține:

$$X_t = L_0 - L_0 \cdot 10^{-k_1 t} = L_0(1 - 10^{-k_1 t})$$

Formulele de mai sus exprimă legea aceluiași proces, a consumului biochimic de oxigen, pe care îl caracterizează din două puncte de vedere

diferite. Intre X_t şi L_t există, după cum se poate vedea din ecuaţia (3), o relaţie de proporţionalitate inversă.

Consumul biochimic de oxigen este influenţat de factori biologici şi de unii factori fizici şi chimici. Experimental s-a constatat că în multe cazuri oxidarea materiei organice în mediile acvatice urmează legea reacţiilor chimice monomoleculare. Viteza reacţiei este determinată de factorii biologici, şi anume de dezvoltarea microorganismelor, care, la rândul său, este condiţionată de cantitatea substanţelor organice. În esenţă, consumul de oxigen depinde de viteza de înmulţire a bacteriilor aerobe. Însă, pentru ca această viteză să rămână constantă până la epuizarea materiei organice, sunt necesare asigurarea creşterii normale a bacteriilor, un echilibru între bacterii şi organismele consumatoare de bacterii, absenţa substanţelor toxice, o reacţie neutră a mediului şi prezenţa substanţelor chimice biogene.

Valoarea lui k_1 la 20^0C este de 0,07 - 0,13. Alţi cercetători au găsit însă valori diferite, cuprinse între 0,08 şi 0,25. Unii autori obţin valori diferite ale lui k_1. Cauzele variaţiei lui k, pot fi natura substanţelor organice şi condiţiile de mediu hidrologic (viteza de curgere a apei, adâncimea), fizico-chimice (temperatura, compoziţia chimică a apei) şi biologice (compoziţia biocenozelor).

În procesul de autoepurare, constanta k_1 poate fi admisă cu valorile admise în tabelul 2.4, stabilite pentru apele de suprafaţă, cu diferite regimuri hidraulice, deoarece influenţa temperaturii asupra vitezei consumului de oxigen este hotărâtoare, toate calculele vor fi conduse conform relaţiilor prezentate anterior; dacă temperatura apei nu diferă mai mult cu $1\text{-}2^0C$ faţă de temperatura de 20^0C, se poate neglija influenţa temperaturii asupra procesului de autoepurare organică.

Tabel 2.4

Valorile vitezei consumului de oxigen pentru diferiţi emisari

Tipul emisarului	Valoarea k_1 ($zile^{-1}$)
Apa de suprafaţă cu debite şi adâncimi mari	0,1
Apa de suprafaţă cu debite mari şi impurificare puternică	0,15
Apa de suprafaţă cu debite medii	0,20-0,25
Apa de suprafaţă cu debite mici	0,3
Apa de suprafaţă cu debite mici şi viteze mari	0,6

Reaerarea apei

După cum s-a arătat, concentraţia oxigenului din apă la un moment dat este rezultatul a două fenomene simultane şi opuse: consumul de oxigen de către substanţele organice şi refacerea rezervelor de oxigen din aerul atmosferic şi din asimilaţia clorofiliană. Oxigenul existent în apă înainte de primirea apelor uzate, constituie prima sursă de reoxigenare de care trebuie să se ţină seama în calculele privind autoepurarea organică. Această cantitate de oxigen este limitată de concentraţia la saturaţie, care, la rândul ei, depinde în primul rând de temperatură, şi scade odată cu presiunea atmosferică, în condiţii de temperatură constantă precum şi de mărimea debitului receptor. Având în vedere variaţiile debitului apelor de suprafaţă, sezoniere, lunare etc., în contact cu apele uzate, acest oxigen poate fi consumat imediat, până la reoxigenarea apelor trece un timp oarecare în care materiile organice nu se pot mineraliza. Chiar în cazul unor debite mari ale emisarului, în raport cu cele ale apelor uzate, oxigenul existent în apa emisarului nu constituie o sursă sigură de aprovizionare cu oxigen necesar proceselor de autoepurare. Trebuie de asemenea, să ţină seama de consumul de oxigen al depunerilor de pe patul albiei, care are un caracter permanent. În cazul amenajărilor hidrotehnice, efectuate asupra receptorului, acestea pot influenţa pozitiv sau negativ furnizarea de oxigen.

O a doua sursă de reoxigenare a apelor o constituie oxigenul produs prin fotosinteză de către plantele acvatice, în principal de către alge. Acest proces are loc în special în apele stătătoare şi în anotimpul cald şi constă în asimilarea bioxidului de carbon de către vegetaţia acvatică sub acţiunea luminii solare, concomitent cu degajarea de oxigen, care poate produce chiar o suprasaturare a apei în cazul prezenţei algelor în cantităţi mari; la înflorirea apei, suprasaturaţia poate depăşi 200%. Fotosinteza prezintă variaţii ciclice diurne şi anuale, cu maxime vara în timpul zilei între orele 14-16. În timpul nopţii, procesul se opreşte fenomenul fiind negativ, cu consum de oxigen, şi eliminare de dioxid de carbon. Plantele acvatice furnizează oxigen numai în perioada aprilie – octombrie şi este consumat în întregime în august şi septembrie. Din acest motiv, în calculele capacităţii de autoepurare, nu se iau în considerare cantităţile de oxigen produse din activitatea plantelor verzi.

A treia sursă de reoxigenare a apelor de suprafaţă o constituie reaerarea prin dizolvarea oxigenului din atmosferă. Cantitatea de oxigen obţinută prin reaerare constituie sursa cea mai importantă pentru oxigenarea apei. Absorbţia oxigenului din aer are loc numai în cadrul limitei de saturaţie, procesul fiind favorizat şi de gradul de turbulenţă al

apei, de caracteristicile fizice şi biologice ale receptorului, temperatura şi adâncimea apei etc.

Prin reaerare, deficitul de oxigen adică diferenţa dintre concentraţia la saturaţie şi cea existentă la un moment dat, scade necontenit; viteza cu care are loc acesta scădere este proporţională cu deficitul la timpul respectiv (Fig. 2.8).

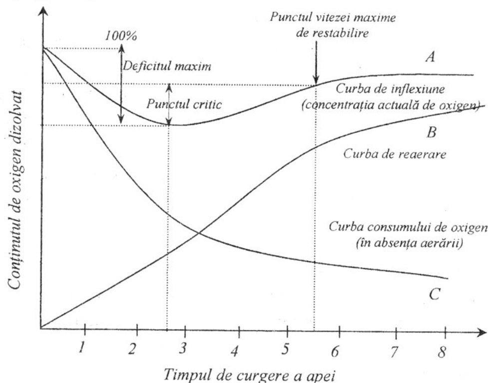


Fig. 2.8. Schema consumului de oxigen, a reaerării şi a concentraţiei de oxigen dizolvat (după Cerkinski, 1962, modificată)

Scăderea deficitului de oxigen după o anumită perioadă de timp (t) în procesul de reaerare fizică, teoretic, decurge după ecuaţia:

$$D_t = D_0 \cdot 10^{-k_2 t}$$

în care:

D_t – deficitul total;

D_0 - deficitul iniţial de oxigen;

k_2 - constanta de reaerare.

Coeficientul de reoxigenare (constanta, de reaerare k_2) este influenţat de temperatura apei, de adâncime, de viteza de curgere şi de turbulenţă. Valoarea lui k se stabileşte prin cercetarea directă a bazinului.

Curba A: $D = \frac{k_1 L_a}{k_2 - k_1}(10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_a(10^{-k_2 t})$

Curba B: $D_t = D_0 \cdot 10^{-k_1 t} - k_1 t$

Curba C: $C = L_t - L_0 \cdot 10^{-k_1 t}$

În legătură cu influența unor condiții hidrologice ale bazinelor de apă asupra acestui coeficient, în literatură se găsesc unele date:

- bazine cu viteză de curgere foarte mică	0,05 – 0,15
- râuri cu viteză de curgere mică (<0,5 m/s)	0,20 – 0,25
- râuri cu viteză de curgere mare (<0,5 m/s)	0,30 – 0,80
- râuri mici	0,5 – 0,8

Într-un curs de apă poluat, dizolvarea oxigenului la suprafață are loc simultan cu procesul de dezoxigenare. Combinând formulele celor două procese, putem exprima matematic astfel:

$$D = \frac{k_1 L_a}{k_2 - k_1}(10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_a(10^{-k_2 t}),$$

în care:

D - deficitul de oxigen după timpul (t);

L_a - CBO total (final);

D_a - deficitul inițial de oxigen;

k_1 - coeficientul de dezoxigenare;

k_2 - coeficientul de reaerare; ambii coeficienți la temperatura apei.

În studiul protecției apelor, cunoașterea interrelațiilor dintre cele două procese contrare - consumul și aportul de oxigen - într-o apă poluată este de mare însemnătate. Prin aplicarea legii lui Phelps și a legii reaerării se poate răspunde la două probleme deosebit de importante:

- determinarea punctului critic unde deficitul de oxigen este maxim;
- calcularea concentrației maxime de substanțe organice pe care trebuie să o aibă un efluent pentru ca deficitul maxim de oxigen în emisar să nu scadă sub valorile stabilite prin legile de protecție a apei. Aceasta permite, prin urmare, să se stabilească gradul de epurare necesar al unui efluent. pentru ca substanțele organice respective să fie mineralizate fără a produce un dezechilibru fizico-chimic și biologic în emisar.

Dezoxigenarea și reoxigenarea apei sunt procese dinamice influențate de mulți factori, între care nămolul de pe fundul bazinelor respective și plantele clorofiliene.

Materialele solide, inerte, provenite prin eroziune, din descompunerea cadavrelor de animale și a resturilor de plante, din produșii de dezasimilație ai organismelor și din materiile organice și minerale aduse de efluenții reziduali, se depun sub forma unui nămol. În apele curgătoare, depunerea lui este mai activă în porțiunile de șes cu un

curs domol şi în concavitatea meandrelor. După originea sa, variază atât ca structură, cât şi din punct de vedere al compoziţiei fizico-chimice. Lacurile eutrofe se caracterizează printr-un mâl organic unsuros, lacurile distrofe au un nămol bogat în acizi humici, iar cele oligotrofe un mâl puternic mineralizat, cu puţine resturi organice.

Nămolul de pe fund constituie un biotop cu condiţii fizico-chimice caracteristice, populat cu o biocenoză deosebită de a apei. Între ele există o legătură strânsă, influenţându-se reciproc. Stratul subţire de nămol de la suprafaţă este laboratorul în care au loc procese fizico-chimice şi biochimice importante. Astfel, oxigenul din apă, difuzând în nămol pînă la o mică adâncime, determină procesele aerobe de descompunere a materiei organice, pe când în stratele din profunzime au loc procese anaerobe. Gazele rezultate difuzează treptat în masa apei. Unele organisme, cum sunt viermii oligocheţi şi larvele de chironomide, datorită galeriilor săpate în mâl, favorizează pătrunderea oxigenului în adâncime. În anumite condiţii, de exemplu la o creştere bruscă a temperaturii, se produc cantităţi mari de gaze, care ridică porţiuni de nămol în masa apei. Consumul de oxigen în astfel de împrejurări este mare, influenţând negativ balanţa oxigenului din bazin.

Determinând consumul de oxigen al nămolului dintr-un râu curat s-a constatat o valoare de 2-4 g O_2/m^2/zi primăvara şi vara. În cazul unui râu impurificat, cu materii organice, consumul a fost de 7 g O_2/m^2/zi, iar în cazul râurilor cu macrofloră bogată a fost de peste 20 g O_2/m^2/zi.

În toate raţionamentele arătate privind dezoxigenarea şi reoxigenarea apelor s-a luat în considerare numai oxigenul provenit prin difuzie din atmosferă, neglijându-se oxigenul produs prin fotosinteză. Este ştiut însă cât de însemnat este în unele râuri şi aportul plantelor clorofiliene în oxigenarea apei. Marile fluctuaţii diurne în concentraţia oxigenului dizolvat din râuri se datoresc fotosintezei algelor şi macrofitelor. Cantitatea plantelor în unele râuri este foarte mare. S-a calculat că pentru fiecare gram de carbon fixat ca materie organică de către plante se eliberează circa 2,7 g oxigen.

Intensitatea fotosintezei în timpul zilei poate fi determinată şi prin măsurarea periodică, ziua şi noaptea, a oxigenului solvit în două puncte situate pe un rîu. Ţinând seama de viteza de curgere şi de suprafaţa apei dintre cele două puncte alese, se poate calcula producţia de oxigen pe unitatea de suprafaţă şi în timp. Aplicând această tehnică, s-a constatat într-un râu impurificat, că în timpul verii ziua, producţia de oxigen a fost de 1 g/m^2/oră.

Rezultă, prin urmare, că la, aplicarea, calculului privind dezoxigenarea şi reoxigenarea apei unui râu trebuie să se aibă în vedere diferiţii factori ce influenţează, dinamica acestora, între care procesele fermentative din nămolul de pe fundul bazinului, biomasa plantelor clorofiliene ca producătoare de oxigen, biomasa întregii biocenoze acvatice ca şi consumatoare de oxigen, aportul de apă al afluenţilor şi eventualele poluări intermediare.

2.3.6. Bilanţul oxigenului dizolvat în apele de suprafaţă

Prezenţa oxigenului dizolvat în apă (sub formă moleculară, O_2) are o importanţă deosebită, aşa cum s-a arătat, pentru asigurarea salubrităţii apelor naturale, inclusiv pentru existenţa majorităţii organismelor acvatice.

În lipsa oxigenului dizolvat din apă, chiar numai la scăderea concentraţiei acestuia sub anumite limite minime admisibile, organismele acvatice, dispar, iar în apa lipsită de oxigen, substanţele organice se descompun prin procese anaerobe, cu producerea hidrogenului sulfurat şi a altor gaze rău mirositoare şi toxice.

Din motivele prezentate, rezultă că este obligatoriu să se cunoască, în fiecare moment, care este concentraţia oxigenului dizolvat în apa unui receptor, ţinând seama de simultaneitatea desfăşurării celor două procese: de consum a oxigenului în procesul de autoepurare organică şi de dizolvare a oxigenului prin reaerare, în apa receptorului.

Bilanţul oxigenului din râu, care ţine seama de cele două procese antagoniste, din punct de vedere al oxigenului poate fi determinat în orice secţiune, de-a lungul unu curs de apă, pe baza următoarelor formule matematice.

Astfel, în primul proces de autoepurare organică, unde viteza de oxidare biochimică a materiilor organice este proporţională cu cantitatea de materii organice rămase neoxidate, conduce la creşterea deficitului de oxigen din apă sub forma:

$$\frac{dD_t}{dt} = k_1 L$$

Al doilea proces, de dizolvare a oxigenului, conduce la descreşterea deficitului de oxigen, întrucât viteza cu care apa curată este reaerată, în condiţii de temperatură constantă şi amestec turbulent este direct proporţională cu deficitul de oxigen existent, putând scrie:

$$\frac{dD_t}{dt} = -k_2 D$$

Deficitul total real, care exprimă bilanţul oxigenului în apă va rezulta din suma algebrică a celor două ecuaţii, adică:

$$\frac{dD_t}{dt} = k_1 L - k_2 D$$

Prin integrarea acestei ecuaţii diferenţiale, neomogene, de tip Leibnitz, în limitele t=0 şi t=t, iar în punctul de evacuare al apelor uzate, pentru t=0, $D=D_0$ şi $L=L_0$, se obţine următoarea expresie exprimată în logaritmi în baza 10:

$$D_t = \frac{k_1 L_0}{k_2 - k_1}(10^{-k_1 t} - 10^{-k_2 t}) + D_0 \cdot 10^{-k_2 t},$$

în care:

L_0 – consumul primar total de oxigen (CBO_5) la începutul procesului (în punctul de evacuare), în mg/dm^3;

D_0 – deficitul iniţial de oxigen (în punctul de evacuare a apelor uzate), în mg/dm^3;

D_1 – deficitul de oxigen faţă de saturaţie la timpul t, în mg/dm^3;

K_1 şi k_2 – viteza de dezoxigenare, respectiv de reaerare, în zile^{-1}.

Dacă la evacuarea apelor uzate în receptor, apele acestuia prezintă un deficit, în calculele de epurare se ţine seama şi de acest deficit iniţial (D_0).

Reprezentarea grafică a bilanţului de oxigen dizolvat în apa receptorului definit de ecuaţia de mai sus, rezultă prin însumarea grafică a consumului de oxigen şi oxigenul dizolvat prin reaerare, epxrimat în graficul prezentat în figura 2.9. Această curbă caracterizează procesul consumului de oxigen de reaerare, în fiecare moment şi de aceea ea reprezintă curba de variaţie a vitezei deficitului de oxigen (mai poartă denumirea de curbă de inflexiune a oxigenului sau curba rezultantă a oxigenului).

După cum se observă, la începutul procesului, cantitatea totală de oxigen dizolvat scade până la valoarea minimă, după care începe să crească ca urmare a aportului de oxigen provenit din reaerare.

Punctul de pe curbă care corespunde conţinutului maxim de oxigen, pune în evidenţă existenţa unui deficit maxim de oxigen, denumit deficit critic, iar timpul la care se realizează se numeşte timp critic. Acest punct se obţine din ecuaţia anterioară, punând condiţia de anulare a primei derivate, de unde rezultă relaţia:

$$t_{cr} = \frac{\lg\left\{\frac{k_2}{k_1}\left[1 - \frac{D_0(k_2 - k_1)}{k_1 L_0}\right]\right\}}{k_2 - k_1}.$$

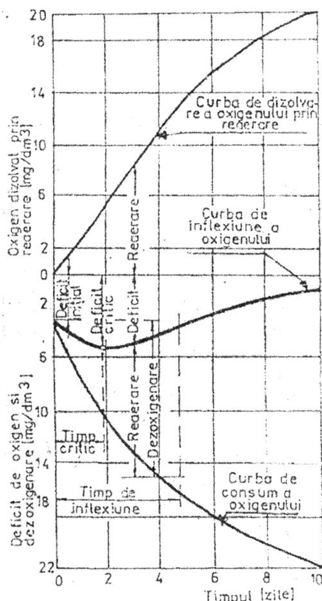


Fig. 2.9. Curba de variaţie a bilanţului de oxigen dizolvat în procesul de autoepurare

Deficitul maxim de oxigen, se obţine prin introducerea valorii timpului critic în ecuaţia anterioară şi se determină apoi valoarea minimă a oxigenului dizolvat în râu care nu trebuie să coboare sub anumite limite impuse de menţinerea vieţii acvatice în receptor, respectiv asigurarea calităţii apelor.

Regimul de oxigen în receptor depinde de temperatura apei şi de concentraţia în poluanţi organici ai apelor uzate evacuate în receptor. Astfel, odată cu creşterea temperaturii apei, viteza de consum a oxigenului prezintă valori ridicate şi în consecinţă punctele de deficit maxim vor înregistra durate de timp mai reduse. În condiţiile când temperatura se menţine constantă, dar variază concentraţia iniţială în materii organice (L_0), timpii de înregistrare a deficitului maxim cresc odată cu mărimea lui L_0, (exprimată în CBO_5). Aceste aspecte sunt evidenţiate în figura 2.10, unde prin linii întrerupte sunt prezentate curbele oxigenului la diferite temperaturi ale apei, iar prin linie continuă, curbele pentru diferite încărcări organice iniţiale.

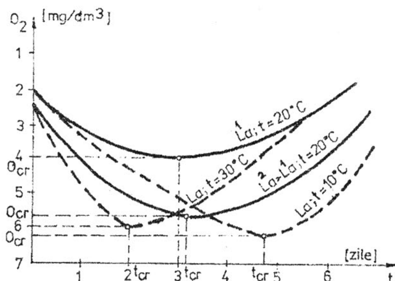


Fig. 2.10. Influenţa temperaturii şi a CBO iniţial asupra variaţiei consumului de oxigen dizolvat

Pentru rezolvarea ecuaţiilor privind bilanţul oxigenului din apa receptorului se apelează la programe de calculator. Aceste calcule trebuie verificate şi comparate cu cele rezultate în urma măsurătorilor efectuate pe tronsonul de râu studiat. Soluţia ideală constă în suprapunerea celor două curbe de oxigen, una rezultată din calcul şi cealaltă pe baza determinărilor de pe teren, ceea ce indică că procesul de autoepurare se desfăşoară normal. În realitate, între cele două curbe apar diferenţe mai mici sau mai mari, în funcţie de gradul de influenţă a unor procese sau indicatori care nu au putut fi evaluate în calcule. În această categorie de factori care influenţează dinamica procesului, fără a putea stabili exact aportul lor negativ sau pozitiv, fac parte procesele fermentative din nămolul de pe patul albiei, biomasa plantelor clorofiliene ca producătoare de oxigen, fauna şi flora acvatică consumatoare de oxigen, eventualele poluări intermediare etc.

2.3.7. Autoepurarea bacteriană a apelor de suprafaţă

Impurificarea bacteriană a apelor de suprafaţă este caracterizată de existenţa în apele uzate menajere sau industriale a unor micro- sau macroorganisme care au o acţiune negativă asupra calităţii igienice ale apei sau asupra utilizării acesteia în scopuri economice.

Unele organisme (bacterii patogene, virusuri, protozoare parazite, viermi paraziţi etc.) pot avea acţiune directă asupra sănătăţii omului şi animalelor prin consumarea acestor ape. Dezvoltarea în număr mare a unor alge provoacă fenomenul de „înflorire” a apei, cu consecinţele

cunoscute: dezvoltarea excesivă a algelor albastre pot da gastroenterite omului şi animalelor.

Impurificarea biologică este adesea consecinţa impurificării organice a apelor. Sub aspect biologic s-a propus să se clasifice cursurile de apă după sistemul saprobiilor care ţine seama de organismele animale şi vegetale de a se dezvolta în ape încărcate cu materii organice în descompunere. Zonele saprobe ale cursurilor de apă pot fi: polisaprobe, mezosaprobe şi oligosaprobe. În zona polisaprobă apele sunt cel mai puternic contaminate, organic şi bacterian, aici manifestându-se intens procese de reducere chimică cu consecinţe directe asupra reducerii totale a oxigenului din ape. În zona mezosaprobă, fiind zonă de impurificare mijlocie, apar două subzone: α-mezosaprobă în care predomină procesele de reducere şi încep cele de oxidare şi β-mezosaprobă unde procesele de oxidare sunt preponderente, mineralizarea materiilor organice fiind determinantă. Apele zonei oligosaprobe sunt slab impurificate cu materii organice şi cu bacterii, râul fiind populat cu organisme de apă curată.

Indicatorii de poluare a unei ape cu efluenţi reziduali sunt bacteriile nepatogene conţinute în dejecţiile umane şi animale. Primul indicator al contaminării îl constituie prezenţa bacteriei *Bacillus coli.* Al doilea indicator îl reprezintă contaminarea cu streptococi de provenineţă fecală care sunt mai rezistenţi decât coliformii la acţiunea clorului. Determinarea organismelor care oferă indicaţii asupra contaminării cu ape uzate se poate efectua fie prin metoda diluţiei, fie prin metoda membranei filtrante.

Reducerea numărului de bacterii constituie un indicator important al procesului de autoepurare al apelor de suprafaţă. Legile după care se desfăşoară procesul de autoepurare bacteriană în apele de suprafaţă nu sunt complet elucidate. Totuşi, la fel ca în procesul autoepurării organice, se poate admite că viteza de distrugere a bacteriilor într-un mediu nefavorabil dezvoltării lor, reprezintă un procent fix din numărul de bacterii moarte în fiecare unitate de timp succesivă, ceea ce se poate scrie:

$$\frac{dB}{dt} = k \cdot B$$

După integrare şi transformare în logaritmi zecimali se obţine:

$$B = B_0 \cdot 10^{-kt},$$

În care: B – numărul de bacterii rămase după timpul t;

B_0 – numărul iniţial de bacterii;

k – viteza de distrugere a bacteriilor;

Raportul B/B_0 exprimă proporţia de bacterii care supravieţuieşte în apă, iar $(1 - B/B_0)$ proporţia care a murit.

Constanta k variază în limite destul de largi în funcţie de condiţiile de mediu în care se desfăşoară procesul de autoepurare bacteriană (temperatură, pH, sedimentarea şi adsorbţia, regimul hidrologic al râului etc).

Unele cercetări au stabilit că maximul impurificării bacteriene poate avea loc la o distanţă mare - în aval de locul amestecării practic complete. În anotimpul călduros s-a constatat următoarea viteză a procesului de autoepurare bacteriană: după 24 ore au rămas în apă 50% din numărul bacteriilor, după 48 ore, 10 - 25%, după 72 ore, 10%, iar după 96 ore numărul de bacterii rămase a fost nesemnificativ. În timpul friguros procesul este extrem de lent. Pentru a evita impurificarea bacteriană a apelor se consideră că operaţia de dezinfectare a apelor uzate este foarte importantă şi absolut necesară apelor evacuate din unităţile medicale, din industria alimentară etc.

2.3.8. Autoepurarea solurilor şi a straturilor acvifere subterane

La infiltrarea lentă în sol a apelor uzate, substanţele în suspensie şi cele coloidale sunt reţinute pe suprafaţa particulelor solide ale solului unde se formează o pelicula biologică populată cu diverse microorganisme în care predomină bacteriile aerobe sau anaerobe, după cum se găsesc în porţiuni aerate sau neaerate ale solului. Procesele aerobe au loc până la adâncimi de 0,25 - 0,30 m unde se află oxigen în cantităţi suficiente prin difuzia lui din aer. La adâncimi mai mari de un metru unde eficienţa aerării naturale încetează complet, au loc procese anaerobe. În general, aerul pătrunde în sol odată cu apele uzate, cu excepţia cazurilor când terenul este inundat.

Autoepurarea solurilor poate fi considerată activă pe o adâncime de până la un metru unde pe baza unor procese complexe de natură fizică, chimică şi biologică se mineralizează, aerob sau anaerob, substanţele organice din apele uzate şi sunt distruse bacteriile transportate de aceste ape.

Capacitatea de autoepurare a solurilor se exprimă prin cantitatea de oxigen, în grame, care poate fi obţinută pe un m^2 de sol timp de o zi pentru oxidarea substanţelor organice din apa uzată. Această caracteristică, specifică fiecărui tip de sol, se mai numeşte şi capacitate de oxidare a solului.

La solurile cu spaţii mari între granule (cu structură glomerulară), în afară de capacitatea de infiltrare mărită, vor fi caracterizate de o intensitate rapidă a proceselor de mineralizare aerobă, datorită capacităţii ridicate de oxidare (autoepurare).

Solurile neglomerulare cu structură compactă prezintă spaţii capilare mici între particulele-solide, deci capacităţi de infiltrare reduse pentru apa uzată care nici nu are condiţii de autoepurare aerobă; în aceste soluri se produc fenomene anaerobe, mai puţin eficiente pentru oxidarea substanţelor şi pentru asimilarea de către plante.

La proiectarea construcţiilor şi instalaţiilor de epurare biologică naturală a apelor uzate se va ţine seama de capacitatea de autoepurare a solurilor.

Autoepurarea straturilor acvifere se desfăşoară pe baza unor procese fizice (limpezirea apei prin sedimentare, coagulare şi filtrare), procese chimice (aerarea apei, oxidarea şi combinarea substanţelor conţinute în apă cu alte substanţe din sol, neutralizarea substanţelor din apa uzată etc.) şi procese biologice (aerobe sau anaerobe).

Se recomandă, pentru uşurinţa procesului de autoepurare a solurilor şi a straturilor acvifere, reţinerea materiilor insolubile din apă printr-o epurare preliminară în cadrul treptei mecanice.

2.4. Dinamica poluării apelor

Poluarea apelor este un proces dinamic, complex, care nu poate fi cuprins în formule matematice, dar care are unele trăsături generale caracteristice.

Intensitatea poluării şi, în consecinţă, a destabilizării echilibrului biologic dintr-un ecosistem acvatic depinde de natura substanţelor impurificatoare, de cantitatea lor, de frecvenţa cu care sînt deversate, de modul de pătrundere a acestora în receptor, de modul şi viteza de amestec a apelor efluentului cu cele ale receptorului, de procesul de diluţie etc. La rândul lor, aceşti factori sunt influenţaţi de o serie de condiţii, unele privind efluentul rezidual, iar altele receptorul.

➢ *Procesul de fabricaţie şi fluxul tehnologic* constituie unul din factorii principali. Dacă debitul şi încărcarea apelor uzate, fecaloid-menajere variază de la o oră la alta, după gradul de urbanizare al comunităţilor omeneşti, după regimul de viaţă al locuitorilor, cu atât mai mult variază, cantitativ şi calitativ, compoziţia fizico-chimică a apelor uzate industriale.

Compoziţia fizico-chimică a apelor uzate se deosebeşte într-o măsură mai mare sau mai mică după tehnologia de fabricaţie, felul şi calitatea materiei prime, desfăşurarea în timp a proceselor de fabricaţie, ritmul de producţie şi o serie de factori locali.

În toate întreprinderile, dar mai ales în combinatele industriale procesele tehnologice se succed într-o anumită ordine şi într-un anumit

ritm pe diferite secții, ceea ce duce la o anumită succesiune a scurgerii apelor uzate și la o variație necontenită a compoziției lor. Există un flux tehnologic specific fiecărei industrii. Astfel, la una și aceeași întreprindere se pot înregistra la anumite ore, ape uzate acide, la alte ore ape alcaline, ape încărcate cu substanțe toxice sau inofensive, ape foarte încărcate cu substanțe organice sau ape puțin încărcate. Aceste evacuări „în șoc" ale unor substanțe nocive au efecte nefaste asupra vieții din emisar, putând duce la adevărate dezastre biologice dacă este vorba de substanțe toxice sau de modificări termice.

➢ *Regimul de fabricație*, care poate fi continuu sau sezonier, constituie de asemenea, un factor important în ceea ce privește procesul de poluare. Când este vorba de un proces continuu de producție, chiar dacă sunt anumite fluctuații în evacuarea apelor uzate legate de fluxul tehnologic respectiv, se poate vorbi de instalarea în emisar, în zona poluată a unei anumite biocenoze caracteristice și, în consecință, a unui anumit echilibru biologic, care oglindește echilibrul dintre procesele de impurificare și autoepurare. Este, desigur, un echilibru biologic instabil, care variază necontenit între anumite limite. De exemplu, în emisarul fabricilor cu regim sezonier (de zahăr, de conserve etc) se succed regulat două biocenoze: una de apă impurificată în timpul campaniei de fabricație, și una de apă curată în perioada de întrerupere a activității.

➢ *Diluția și modul de amestec al apelor uzate cu apa emisarului* constituie un factor esențial în procesul poluării. Când are loc o descărcare a apelor uzate, printr-unul sau mai multe canale, în afluent, amestecul se realizează pe distanțe mai mari decît atunci cînd descărcarea se face pe firul apei sau dispersat pe întreaga secțiune a râului. În primul caz se creează un adevărat paravan între apele curate și murdare din rîu, care se poate întinde pe distanțe foarte mari, delimitând două culoare de apă diferite. Aceasta dezavantajează folosințele apei pe malul poluat, ducând la o răspândire inegală a organismelor acvatice pe profilul râului. În celelalte două cazuri, situația apare mai favorabilă, cu condiția ca gradul de diluție realizat să fie suficient de mare pentru a nu se forma astfel „baraje" nocive pe întreaga lățime a cursului de apă în calea migrațiunii peștilor și a altor organisme acvatice.

Principalii factori care determină amestecul acestor ape sunt:

- caracteristicile hidrologice și hidraulice ale cursului de apă (debitul, viteza, adîncimea și lățimea albiei, relieful și natura albiei râului receptor, care pot determina vârtejuri, sinuozitatea albiei, existența curenților laterali sau ascensionali etc.);

• cantitatea apelor reziduale, natura şi modul de descărcare al acestora în emisar.

Poluarea este un proces complex, care se desfăşoară numai pe o anumită porţiune a receptorului, însă consecinţele sale se resimt, pe linie biologică şi cu intensităţi diferite, în întregul bazin hidrografic al acestuia. Impurificarea trebuie deci considerată la nivelul întregului ecosistem.

➢ *Impurificarea râurilor.* Între un rîu şi afluenţii acestuia există anumite relaţii hidrologice, fizico-chimice şi biologice. Pe când relaţiile fizico-chimice şi hidrologice se manifestă liniar şi într-un singur sens - din amonte înspre aval -, cele biologice se manifestă în ambele sensuri. Echilibrul biologic dintr-un astfel de sistem este o consecinţă tocmai a interrelaţiilor ce se creează între biocenoza râurilor şi a afluenţilor săi. Organismele animale reprezintă, elementele cele mai mobile din sistem, ele putând migra pentru hrană sau reproducere în tot cuprinsul bazinului hidrografic pe diferite căi; chiar şi plantele au posibilitatea să se răspîndească pe mari întinderi ale domeniului acvatic.

Poluarea unui râu sau a unei zone de râu înseamnă în primul rând modificări calitative şi cantitative în populaţiile floristice şi faunistice respective; acestea atrag după ele modificări biologice în afluenţii săi neimpurificaţi. Pot fi astfel stânjenite migraţiunile unor specii de peşti sau ale altor organisme acvatice, ceea ce duce la dispariţia lor din afluenţii curaţi, cu consecinţe asupra întregii reţele trofice.

Diferite substanţe toxice, substanţe fito-farmaceutice, substanţe radioactive au proprietatea să se acumuleze în corpul unor organisme acvatice. Acestea, fiind consumate de alte organisme, pot produce o contaminare în lanţ a diferitelor verigi trofice. Pe de altă parte, insectele contaminate, depunînd ouăle in zonele curate ale rîurilor, contribuie, tot prin intermediul relaţiilor trofice, la contaminarea acestor zone. Situaţia este şi mai evidentă cînd este vorba de ecosisteme cu apă stătătoare. În aceste cazuri, efectele fizico-chimice ale poluării se pot manifesta pe o zonă relativ restrânsă, însă pe linie biologică efectele pot fi resimţite în tot cuprinsul sau pe mari suprafeţe ale acestora.

➢ *Impurificarea lacurilor.* Problema protecţiei apelor de suprafaţă îmbracă forme deosebite de la o ţară la alta potrivit ritmului de urbanizare, de industrializare, de chimizare a agriculturii şi în funcţie de reţeaua acvatică pe care o posedă.

Procesele de impurificare şi de autoepurare a lacurilor sunt, în esenţă, aceleaşi ca şi la rîuri. Fiind vorba însă de ecosisteme deosebite, în care circulaţia materiei şi a energiei se face in mod deosebit, dinamica celor două procese este diferită. Lacurile posedă, un biotop închis, populat

cu o biocenoză saturată, pe cînd râurile au un biotop deschis la ambele capete, iar biocenoza este profund diferenţiată, potrivit structurii geomorfologice a albiei şi variaţiei condiţiilor hidrologice. De asemenea, procesul de amestecare a apelor uzate cu cele ale receptorului şi procesul de dezoxigenare şi de aerare, care joacă un rol precumpănitor în mineralizarea substanţei organice, se fac în mod deosebit la cele două tipuri de bazine. Descărcarea de ape uzate menajere şi industriale într-un lac, are aceleaşi consecinţe ca şi la râuri: dezoxigenarea apei, o creştere a turbidităţii, o creştere cantitativă a sărurilor, îndeosebi a celor de azot şi fosfor, apariţia unor culori, a unui gust şi miros specifice şi uneori apariţia de produşi toxici, cum sunt, amoniacul, hidrogenul sulfurat etc. Pe fundul albiei se depune un nămol putred.

Este cunoscut că modificările fizico-chimice ale apei influenţează întreaga biocenoză, producând o deranjare a echilibrului biologic din sistem. Semnele vizibile ale acestor tulburări sunt: dezvoltarea exagerată a fitoplanctonului, dând naştere fenomenului de „înflorire" a apei; dezvoltarea macrofitelor în zona de ţărm; creşterea numărului de germeni saprofiţi şi uneori şi al celor patogeni; prezenţa ouălor de helminţi etc. Ca urmare, peştii valoroşi sunt înlocuiţi treptat cu specii rezistente la poluare, dar mai puţin valoroase.

Ca şi în cazul rîurilor, apa poluată a lacurilor devine improprie pentru unele folosinţe: alimentări cu apă potabilă, sporturi nautice, locuri de recreaţie etc.

Toate aceste caracteristici, cu excepţia apariţiei germenilor patogeni şi a helminţilor, sunt proprii lacurilor eutrofe. Se poate spune deci că, prin deversări de ape uzate cu conţinut predominant de materii organice, se produce o creştere a gradului de trofie a lacului, o eutrofiere artificială.

2.5. Măsuri de prevenire şi combatere a poluării apelor

2.5.1. Apele de suprafaţă

Principalele măsuri de prevenire a poluării apelor de suprafaţă constau în epurarea apelor uzate menajere şi industriale. Dacă aceste ape ar ajunge neepurate în emisar, ar putea degrada calitatea apei acestuia, făcând-o de neutilizat.

Epurarea apelor reprezintă totalitatea tratamentelor aplicate care au ca rezultat diminuarea conţinutului de poluanţi, astfel încât cantităţile rămase să determine concentraţii mici în apele receptorilor, care să nu provoace dezechilibre ecologice şi să nu poată stânjeni utilizările ulterioare.

Epurarea presupune două grupe de operaţii succesive:

a) *reținerea și neutralizarea substanțelor nocive sau valorificarea substanțelor conținute de apele uzate;*

Conform actelor normative, instalațiile de epurare a apelor uzate sunt prevăzute pentru toate comunitățile cu mai mult de 15.000 de locuitori. Apele uzate epurate trebuie să fie evacuate astfel încât, în avalul deversării, apele receptorului să se poată încadra în prevederile standardului de calitate al apelor de suprafață.

La proiectarea și realizarea sistemelor de canalizare și epurare se va face și studiul de impact asupra sănătății publice.

Îndepărtarea apelor uzate menajere și industriale se face numai prin rețeaua de canalizare a apelor uzate, fiind interzisă răspândirea neorganizată, direct pe sol sau în bazinele naturale de apă. În cazul apelor care provin de la unități sanitare sau de la unități care prin specificul lor contaminează apele reziduale cu agenți patogeni, acestea se vor trata în incinta unităților respective, asigurându-se dezinfecția și decontaminarea înainte de evacuarea în colectorul stradal.

b) *prelucrarea substanțelor rezultate din prima operație (nămoluri).*

Acestea pot fi folosite ca îngrășământ (dar se are în vedere să nu conțină agenți patogeni; să nu depășească limitele în substanțe poluante și să se aplice conform tehnologiilor etc.), incinerate, descărcate în mare sau folosite pentru a iniția descompunerea reziduurilor din gropile de gunoi.

Epurarea apelor uzate menajere și industriale se realizează prin procese fizice, chimice și biologice.

➢ *Procesele fizice de epurare* urmăresc în primul rând eliminarea suspensiilor din apă. Apele reziduale conțin cantități variabile de materii în suspensie, care trebuie îndepărtate înainte de a le evacua la canalizare sau în emisar.

Suspensiile prezente în apă pot fi clasificate în trei categorii:

• *suspensii gravitaționale,* separabile prin sedimentare simplă, cu o viteză de decantare care depinde de o serie de factori;

• *suspensii fine, neîncărcate electric,* practic nesedimentabile sau decantabile cu viteze extrem de mici;

• *suspensii coloidale,* practic nesedimentabile.

Prin simpla staționare a apei se pot separa numai suspensiile gravitaționale. Timpul de depunere variază cu temperatura și anume se mărește odată cu scăderea temperaturii. Spre deosebire de suspensiile gravitaționale, particulele fin dispersate sau cele a căror densitate este apropiată de cea a apei, așa-numitele „suspensii plutitoare" nu se depun sub acțiunea gravitației.

Eliminarea suspensiilor se realizează cu ajutorul următoarelor utilaje: grătare, site, deznisipatoare, separatoare de grăsimi şi decantoare.

➢*Procesele chimice de epurare* sunt acelea în care poluanţii sunt transformaţi în alte substanţe mai uşor de separat (precipitate insolubile, gaze care pot fi stripate), cu nocivitate mai scăzută sau mai susceptibile de a fi îndepărtate prin alte procese de epurare.

Epurarea chimică se poate realiza, de exemplu, prin tratarea apei cu anumite *substanţe coagulante,* când se obţine un precipitat care adsoarbe pe suprafaţa sa o parte din particulele în suspensie, accelerând procesul de sedimentare a acestora. Procesul de coagulare este influenţat de o serie de factori precum: temperatura, turbiditatea, pH-ul şi calitatea substanţei coagulante. Ca substanţe coagulante se folosesc: sulfatul de aluminiu, sulfatul de fier, clorura ferică, bentonita (silicat natural cu compoziţia: $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), coagulanţi complecşi care conţin elemente active ale procesului de coagulare (Fe, Al, Ti, SiO_2) preparaţi din diferite deşeuri industriale pe bază de zguri metalurgice sau de termocentrală, cenuşi de pirită, nămol de la fabricarea aluminei etc. De asemenea, unele substanţe organice, preparate prin sinteză, având proprietăţi polielectrolitice, sunt folosite tot mai mult în vederea coagulării suspensiilor şi a unor substanţe dizolvate în apă.

➢ *Procesele biologice de epurare* prin care impurităţile organice din apele uzate sunt transformate de către o cultură de microorganisme, în produşi de degradare inofensivi (CO_2, H_2O ş.a.) şi în masa celulară nouă (biomasă).

Cultura de microorganisme poate fi dispersată în volumul de reacţie al instalaţiilor de epurare sau poate fi fixată pe un suport inert.

În primul caz cultura se cheamă în mod generic nămol activ, iar epurarea se numeşte epurare biologică cu nămol activ. În al doilea caz, cultura se dezvoltă în film (peliculă) biologic, iar epurarea se realizează în construcţii cu filme biologice, cu biodiscuri etc.

Nămolul activ fiind un material în suspensie, trebuie separat de efluentul epurat prin sedimentare, ftotaţie, filtrare, centrifugare etc. Cea mai aplicată metodă este separarea gravitaţională (sedimentarea).

În cazul *filmului biologic* nu se pune problema separării acestuia de apa epurată, întrucât este fixat pe un suport. Cu toate acestea, ca urmare a creşterii biologice se desprind des porţiuni din filmul biologic care trebuie înlăturate din apa epurată, prin sedimentare.

Rolul principal în epurarea biologică este deţinut de bacterii. Aceste microorganisme care consumă substanţele organice din apele uzate pot trăi în absenţa sau în prezenţa oxigenului. În funcţie deci de necesarul de

oxigen, procesul de epurare poate fi aerob sau anaerob. Procesul aerob se utilizează cu prioritate la îndepărtarea poluanților din apele uzate, pe când cel anaerob la prelucrarea nămolurilor.

Uneori, în calculele de evacuare a apelor uzate în emisari, se iau în considerare și autoepurarea respectiv posibilitățile de epurare a emisarilor.

Măsurile de combatere a poluării apelor de suprafață sunt înscrise în așa numitele *planuri de intervenție,* întocmite în baza datelor și analizelor furnizate de Monitoringul Național.

O deosebită importanță o au datele furnizate de controlul calității apelor în aval de secțiunea de evacuare în emisar a apelor uzate epurate. STAS-ul 4706-88 „*Ape de suprafață - categorii și condiții tehnice de calitate*" furnizează toate datele necesare definirii condițiilor de calitate, precizând în același timp că acestea sunt stabilite de către *"Regia Națională Apele Române",* potrivit legii de gospodărire a apelor din România. în același standard sunt date valori admisibile pentru principalele substanțe poluante, ale indicatorilor de încărcare pentru apele uzate, înainte de evacuarea acestora în emisar. Se menționează că aceste valori limită sunt stabilite în funcție de gradul de diluție care se realizează cu apa emisarului.

Ținând seama de prevederile standardelor în vigoare s-a realizat un suport informațional îmbunătățit al structurii datelor și informațiilor care facilitează caracterizarea completă și rapidă a factorilor de mediu și a interdependențelor dintre aceștia, esențial fundamentării deciziilor necesare pentru combaterea poluării accidentale. O măsură categorică de combatere a poluării accidentale este oprirea stației de epurare, aceasta însă trebuie aplicată numai în cazuri extreme și în urma unui studiu rapid și bine documentat, posibil prin îmbunătățirea și extinderea programelor de monitoring.

Descărcările „neorganizate" de ape uzate în emisar trebuie reduse cât mai mult, pe de o parte pentru că sunt foarte numeroase, iar pe de altă parte pentru că nu pot fi controlate și înregistrate în Monitoringul Național.

Măsuri de prevenire și combatere a eutrofizării apelor

Referitor la *măsurile de prevenire a eutrofizării,* proces care prejudiciază în mare măsură autoepurarea datorită consumului crescut de oxigen din apa emisarilor, acestea constau în principal în:

- epurarea corespunzătoare a apelor uzate pentru a evita proliferarea fosforului și azotului;
- aplicarea de îngrășăminte agricole în dozele prescrise;

• compostarea sau incinerarea reziduurilor de la crescătoriile de animale.

Epurarea avansată a apelor uzate menajere şi a celor provenite din zootehnie constituie o primă soluţie de prevenire a eutrofizării, costurile fiind apropiate de cele aferente treptei secundare (îndepărtarea substratului organic).

Aceasta înseamnă însă o dublare a costurilor de epurare a apelor uzate, cel puţin raportat la staţiile existente.

O măsură suplimentară o constituie şi trecerea la detergenţi fără fosfor care poate aduce o reducere cu 50% a costurilor legate de treapta chimică la staţiile de epurare a apelor orăşeneşti dar ridică mult investiţiile pentru substituenţi. Se practică deja o serie de procese mecanice şi chimice *in situ* pentru îndepărtarea nutrienţilor dintre care se pot menţiona: dragarea nămolurilor de fund din lacurile naturale şi artificiale, precipitarea fosfaţilor cu săruri de aluminiu sau fier, ultima alternativă caracterizându-se printr-un cost de 10-20% din cel corespunzător dragării.

Măsurile de combatere a eutrofizării sunt, în general, măsuri categorice; constau în reducerea sau oprirea evacuării de ape uzate în emisar, a utilizării de îngrăşăminte agricole sau pesticide etc. Toate aceste măsuri trebuie să fie puse în aplicare numai în urma unor studii rapide, pentru a evita dereglarea activităţii în ambele sensuri.

Măsuri de prevenire şi combatere a poluării radioactive a apelor

Având în vedere marea nocivitate a apelor contaminate cu substanţe radioactive şi modul de acţiune cu totul special al radionuclizilor asupra materiei vii, măsurile de prevenire şi combatere a poluării radioactive reclamă o exigenţă deosebită.

Principala măsură de prevenire colectivă este epurarea apelor reziduale cu conţinut radioactiv. În acest scop se utilizează o serie de metode fizice, chimice, fizico-chimice şi biologice.

Când apele respective au o activitate radioactivă mică, ce nu depăşeşte decât foarte puţin limitele admise, este suficientă o simplă diluare.

Diluarea este un procedeu simplu de prevenire a poluării, aplicabil însă numai în anumite situaţii şi anume:

• radioactivitatea apelor este foarte mică;

• debitul emisarului este suficient de mare pentru a asigura o diluţie corespunzătoare;

• viteza de curgere a apei în emisar este suficient de mare pentru a împiedica sedimentarea radionuclizilor sub formă coloidală sau în

suspensie.

Când apele au o activitate radioactivă ceva mai mare, se poate proceda la o decantare, prin tratarea cu coagulanţi (sulfat de aluminiu, lapte de var, săruri de fier, fosfat de sodiu), cu corectarea necesară a pH-ului. Nămolul obţinut, care are o activitate ridicată, se prelucrează în mod obişnuit (îngroşare, deshidratare, fermentare) şi apoi se distruge prin ardere sau se stochează în containere speciale.

Se mai folosesc şi alte metode ca, filtrarea prin nisip, rumeguş, argilă, cărbune sau metoda schimbătorilor de ioni.

Cunoscând capacitatea de acumulare a microorganismelor, se folosesc şi unele metode biologice de epurare: filtre biologice, iazuri de oxidare. În acest caz are loc o concentrare biologică prin adsorbţia radioizotopilor pe suprafaţa organismelor sau prin adsorbţie intracelulară. Nămolul organic depus în decantorul secundar, cu o activitate ridicată, este deshidratat şi distrus prin ardere sau stocat.

În cazuri speciale, când este vorba de ape reziduale cu mare activitate radioactivă, se foloseşte şi concentrarea prin evaporare, reziduul rămas urmând a fi stocat. Stocarea reziduurilor radioactive se face în peşteri sau mine părăsite, prin injectarea în strat, introducerea în calotele glaciare, scufundarea în mări şi oceane, fixarea în corpuri străine etc.

2.5.2. Apele subterane

Posibilităţile de poluare a apei subterane sunt multiple. O clasificare a măsurilor de prevenire a poluării în funcţie de diferitele categorii de surse de poluare este dificilă, deoarece măsurile ce trebuie luate sunt similare atât surselor de poluare cu ape menajere cât şi a celor industriale, radioactive etc.

De aceea, în continuare, sunt prezentate măsurile de prevenire a poluării corespunzătoare unor cazuri mai frecvente de poluare:

a) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane aferente canalelor şi conductelor de transport. Prin canale şi conducte se transportă ape uzate (menajere, industriale, radioactive) şi diferite produse industriale (ţiţei, acizi etc.).

Măsurile de prevenire a poluării referitoare la canalele care transportă ape uzate sunt în general bine cunoscute; se poate spune că ele sunt normate prin STAS-uri şi instrucţiuni.

În areale unde se cunoaşte necesitatea protejării apei subterane se folosesc de obicei conducte etanşe, a căror îmbinări trebuie, de asemenea, să asigure o etanşare perfectă.

Construcţia de conducte pentru transportul materiilor prime sau a produselor industriale, în special a ţiţeiului, a cunoscut o mare dezvoltare în ultimul timp. Riscul de a se produce pierderi prin conducte este mic, însă nu poate fi eliminat complet, în asemenea cazuri fiind vorba de poluări accidentale. Pentru evitarea posibilelor defecţiuni ale conductelor, se îmbunătăţeşte în permanenţă fabricaţia, execuţia şi exploatarea acestora.

Izolaţia şi protecţia catodică a conductelor asigură o bună comportare a conductelor în timp. După execuţie, conductele se încearcă la proba hidrostatică, pentru a se verifica etanşeitatea şi rezistenţa acestora. De asemenea, la intersecţia cu căile de transport şi cu diferite cursuri de apă, toate sudurile sunt verificate prin examen radiologic.

Pierderile de produse prin conducte sunt determinate de o serie de factori şi anume: defecte ale ţevilor, vicii de construcţie, procese de coroziune sau diverse accidente.

Defectele ţevilor sunt în general cauza unor defecte de sudură, de laminare sau de oboseală a materialului. Acestea pot fi evitate prin utilizarea de oţeluri de bună calitate, controlul şi recepţia conştiincioasă a ţevilor, transportul şi manipularea atentă a ţevilor, efectuarea probelor hidrostatice în fabrică etc.

Viciile de construcţie se pot evita numai printr-un control eficient al beneficiarului. Spre deosebire de conductele pentru transportul apei, la care pierderile prin neetanşeitate ajung chiar până la 10%, la conductele pentru transportul ţiţeiului pierderile trebuie să fie zero.

Coroziunea interioară a conductelor este foarte redusă, ea datorându-se prezenţei accidentale a apei în produse. Accidente pot apărea şi ca urmare a coroziunii exterioare, datorate executării necorespunzătoare a izolaţiei şi protecţiei catodice.

Deteriorarea conductelor se poate produce şi sub acţiunea unor agenţi exteriori, de cele mai multe ori utilaje de construcţii rutiere sau agricole. Aceste accidente pot fi evitate prin instalarea de repere care limitează ampriza conductelor şi punctelor de intersecţie cu căile de transport.

Având în vedere efectele deosebit de nocive ale produselor petroliere asupra apelor subterane şi nu numai, se recomandă ca traseele conductelor care transportă astfel de produse, să fie astfel alese încât să se evite zonele în care acestea riscă să fie deteriorate de factorii exteriori şi prin aceasta să creeze grave probleme de poluare.

În ceea ce priveşte exploatarea, care atunci când este judicios făcută conduce la evitarea pierderilor, în prezent este realizată în mare măsură cu

ajutorul aparaturii electronice. Astfel, controlul continuu al conductelor, ca de altfel şi al rezervoarelor, se face cu un detector cu ultrasunete. Pierderile sunt detectate prin variaţiile de viteză a ultrasunetelor din interiorul conductei.

Interiorul conductelor mai poate fi controlat şi cu aparate bazate pe principiul optico-electronic. Aceste aparate comportă o cameră de emitere, un bloc de comandă a camerei şi un dispozitiv de reproducere a imaginilor televizate.

Un alt aparat pentru controlul calităţii pereţilor la conductele subterane utilizează un detector magnetic prin intermediul căruia se observă deformaţiile câmpului magnetic datorită defectelor, comparându-l cu câmpul magnetic iniţial.

b) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la rezervoare. Rezervoarele folosite pentru înmagazinarea diferitelor lichide poluante precum: ţiţei, benzină, acizi etc, sunt de tip *suprateran şi subteran.*

Rezervoarele de tip suprateran sunt de obicei metalice şi au volume mult mai mari decât cele subterane.

La verificările hidraulice o deosebită atenţie trebuie acordată punctelor de îmbinare între rezervor şi diferitele conducte.

Radierul rezervoarelor trebuie să fie executat mult mai atent decât pereţii, deoarece el este mult mai greu de controlat şi de reparat în caz de defecţiune; de asemenea, tasările neuniforme ale terenului intervin, în primul rând, asupra radierului. În unele cazuri rezervoarele se execută cu fund dublu, vizitabil, pentru a putea fi controlate sau vizitate cât mai des şi pentru a se putea efectua la nevoie reparaţiile necesare.

Majoritatea rezervoarelor supraterane sunt prevăzute cu ziduri de protecţie la exterior, care pe de o parte protejează rezervorul contra acţiunilor mecanice, iar pe de altă parte pot reţine eventualele pierderi. Zidurile de protecţie sunt executate din zidărie de beton sau cărămidă şi sunt prevăzute la exterior cu un strat izolator impermeabil.

Rezervoarele subterane, folosite în industrie sau ca rezervoare de păcură pentru locuinţe sunt executate, de regulă, tot din metal. În cazul acestor tipuri de rezervoare, coroziunea internă şi externă este cauza principală a pierderilor.

Pentru a preveni coroziunea externă se poate aplica un strat de mastic bituminos sau se poate practica pulverizarea de material plastic, ranforsat cu lână de sticlă, în grosime de 2 mm.

Coroziunea internă este provocată de lichidele acide, de produsele petroliere care conţin apă sărată etc; de obicei apa sărată este îndepărtată înainte de a introduce produsul în rezervor. Dacă operaţia este dificilă, se

folosesc cuve cu pereţi dubli sau izolaţi la interior cu un strat de material plastic.

Rezervoarele de beton armat îngropate sau semiîngropate sunt folosite mai rar. Protecţia interioară a lor se face cu o îmbrăcăminte metalică (tablă de oţel de 2,5 mm), formând o cuvă izolantă. Durata îmbrăcămintii metalice este asigurată prin îmbrăcăminţi anorganice pe bază de aliaje de magneziu-aluminiu, ciment, material plastic insolubil chimic etc.

Rezervoarele şi conductele metalice sau din beton armat amplasate în anumite soluri pot fi corodate de acestea, dacă nu sunt protejate corespunzător. Protecţia acestora se face prin îmbrăcăminţi corespunzătoare (aşa cum s-a menţionat mai sus) şi de cele mai multe ori printr-o protecţie catodică.

Cele mai utilizate materiale de protecţie sunt: *cauciucul, bitumul, polimerii* (sub forma unui film).

Rezervoarele se protejează contra coroziunii atmosferice cu vopsea de aluminiu. În acelaşi scop se pot folosi materiale plastice, silicaţi şi vopsele epoxidice, care s-au dovedit eficace şi la interior, în numeroase situaţii.

c) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la depozitele de reziduuri. Depozitele de reziduuri de orice tip: gunoaie menajere, deşeuri industriale sau din agricultură, deşeuri rezultate din procesele tehnologice (zguri metalurgice, steril de la flotaţiile de cărbuni sau minereuri, acizi reziduali etc.) constituie surse importante de poluare pentru apele subterane. Impurificatorii cei mai frecvenţi din aceste deşeuri care pot avea efecte grave asupra straturilor acvifere sunt: substanţele organice, metalele grele, detergenţii nedegradabili şi chiar cei biodegradabili.

Cele mai importante măsuri care trebuie luate pentru prevenirea poluării apelor subterane la depozitele de reziduuri sunt:

- epurarea corespunzătoare a apelor uzate pentru reţinerea reziduurilor;
- evitarea amplasării unor astfel de depozite în zonele de alimentare cu apă a stratului acvifer;
- amplasarea depozitelor la distanţă de cel puţin 50 m de cursurile de apă de suprafaţă, care prin zonele de contact ar putea să transmită poluarea apelor subterane;
- amplasarea unor astfel de depozite, pe cât posibil în zonele unde solul este argilos şi nivelul apelor subterane este cât mai jos faţă de nivelul solului;

• construirea de ecrane impermeabile din argilă, bitum, beton etc., pe fundul şi taluzele depozitelor, în scopul reducerii infiltrării apelor uzate sau a substanţelor nocive în straturile acvifere.

Uneori, înmagazinarea sau depozitarea apelor uzate sau a substanţelor nocive are un caracter definitiv; în acest scop se folosesc fostele excavaţii miniere sau sondele de petrol.

Tot în scopul prevenirii poluării apei subterane prin reziduuri se practică introducerea acestora în structuri adânci (peste 300 m), prin puţuri forate.

Este necesar ca înainte de adoptarea unor asemenea măsuri, să se execute cercetări temeinice hidrogeologice, pentru a putea stabili, în principal, modul de închidere a straturilor acvifere de suprafaţă pentru a le feri de poluare pe toată durata injectării.

d) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la folosirea apelor uzate pentru irigaţii, a pesticidelor şi a îngrăşămintelor minerale în agricultură. Un procedeu de epurare avantajos îndeosebi pentru micile localităţi, îl constituie irigarea cu ape uzate menajere şi industriale. Adoptarea unui asemenea procedeu este condiţionată însă de o serie de factori, dintre care unul dintre cei mai importanţi este nivelul apelor subterane din zona respectivă. În general se evită adoptarea unei asemenea soluţii când nivelul apei subterane este aproape de suprafaţa solului, deoarece există pericolul poluării acesteia.

Infiltrarea în sol a apelor uzate este funcţie de *capacitatea de adsorbţie a solului* care poate fi: mecanică, fizică, fizico-chimică, chimică şi biologică. Această caracteristică a solului îi conferă posibilitatea de a reţine cea mai mare parte din substanţele şi microorganismele din apa uzată, realizându-se astfel şi epurarea ei. Pe de altă parte însă, ea defineşte şi posibilitatea solului de a lăsa să treacă prin el o cantitate mai mare sau mai mică de apă, poluată mai mult sau mai puţin, care ajunge în stratul acvifer.

Dacă normele de irigare corespund capacităţii de adsorbţie a solului, în cazul unui sol omogen, teoretic, apele uzate trecute prin sol ar trebui să nu mai conţină substanţe poluante; totuşi, în numeroase cazuri, se practică supraîncărcarea terenurilor irigate şi poluarea solului se măreşte, drept urmare a mineralizării mereu crescânde, în urma acumulării de poluanţi, ca de exemplu nitraţi, nitriţi etc. Prezenţa unui conţinut ridicat de nitraţi şi amoniac indică o poluare organică cu ape uzate, ca urmare a unei epurări incomplete a apelor uzate, în zona de aerare a solului.

Ținând seama de cele de mai sus, este absolut necesar să se realizează o serie de cercetări, având ca scop final prevenirea poluării și stabilirea parametrilor de proiectare.

O primă categorie de cercetări sunt cele cu caracter general care urmăresc stabilirea caracteristicilor fizice, chimice și hidrogeologice ale solului.

A doua categorie include cercetările care au ca scop stabilirea posibilităților de irigare cu ape uzate. În acest sens, de cele mai multe ori se construiesc parcele experimentale, cu ajutorul cărora se stabilesc parametri de proiectare a terenurilor de irigare, în vederea realizării acestora în condiții optime din punct de vedere al epurării și evitării colmatării.

În agricultură se folosesc la scară tot mai largă îngrășămintele minerale pentru sporirea fertilității solului. De asemenea, pentru a proteja culturile împotriva insectelor sau diferitelor boli, se utilizează pesticidele. Intensificarea chimizării în agricultură are pe lângă efectele pozitive anterior menționate și o serie de efecte negative sub raportul protecției mediului și în particular al apelor subterane. O mare parte din substanțele chimice, unele foarte toxice, care intră in compoziția chimică a îngrășămintelor minerale și a pesticidelor, pătrund în sol și de aici mai departe în apele subterane, pe care le poluează. La concentrații mici, acești poluanți sunt asimilați de capacitatea de autoepurare a solului și a apelor subterane; folosirea nerațională a acestora are însă efecte negative.

Pentru prevenirea poluării apelor subterane se recomandă efectuarea de cercetări preliminare:

• folosirea de îngrășăminte și pesticide numai în zonele recomandate;

• răspândirea uniformă și în cantitățile stabilite prin norme;

• evitarea răspândirii acestor substanțe, în condiții meteorologice necorespunzătoare (vânt puternic, ploi abundente etc).

e) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane la transportul pe uscat al lichidelor nocive. Pentru prevenirea poluării apelor subterane, camioanele-cisternă folosite pentru transportul pe șosele a substanțelor lichide nocive, trebuie să îndeplinească o serie de condiții dintre care menționăm:

• compartimentarea cisternei atunci când depășește capacitatea de 5.000 litri;

• protejarea cisternelor contra șocului în față și în spate;

• rigidizarea suplimentară a caroseriei, în comparație cu celelalte camioane, pentru a nu se deplasa sau degrada la eventuale șocuri;

• verificarea prin probe de presiune a cisternelor, înainte de darea în folosință;

• reducerea oboselii șoferului prin realizarea de amenajări suplimentare privind intrarea și ieșirea din cabină, vizibilitatea, scaunul, dispozitivele de comandă etc.

Deoarece la încărcarea și descărcarea cisternelor posibilitățile de pierderi sunt numeroase, șoferul și manipulatorul trebuie să respecte o serie de reguli, care trebuie să fie afișate în locurile respective.

La transportul pe calea ferată, la fel ca și pe șosea, vagoanele cisternă sunt realizate în condiții speciale, iar manipularea se realizează după anumite reguli.

Transportul pe apă și aerian, respectiv pierderile aferente acestor activități, pot produce foarte rar poluarea apei subterane.

Până în prezent, măsurile luate în privința echipamentului de transport, precum și a regulilor de manipulare a lichidelor nocive s-au dovedit a fi suficiente, cu condiția folosirii unui personal cât mai conștiincios și a evitării accidentelor de circulație, deoarece acestea au provocat cele mai multe cazuri de poluare.

f) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane prin instituirea zonelor de protecție sanitară. Zonele de protecție sanitară sunt suprafețele de teren din jurul captărilor de apă potabilă, sau a altei părți a sistemului de alimentare cu apă, în care trebuie să fie respectate normele sanitare în vigoare, în scopul eliminării pericolului de impurificare a apei. Aceste zone sunt instituite prin Decretul nr.1059/1967 privind „Protecția sanitară a surselor, construcțiilor și instalațiilor centrale de alimentare cu apă potabilă și a apelor minerale pentru cura internă". Dacă în aceste suprafețe sunt respectate măsurile de protecție, se poate evita poluarea apei subterane și respectiv contaminarea apei captate.

Odată început, procesul de poluare poate fi diminuat prin fenomenul de autoepurare și diluție. Unele substanțe însă nu pot fi degradate prin autoepurare și ele rămân ca atare în stratul acvifer. Acestea circulă cu apa subterană și poluează suprafețe mari de teren. După încetarea poluării este necesar să treacă ani de zile, pentru ca stratul acvifer să poată fi eventual folosit. Zonele de protecție sanitară sunt de două categorii:

• *zona de protecție cu regim sever;*

• *zona de restricție.*

Zona de protecție cu regim sever se întinde în amonte de captare pe o lățime de cel puțin 50 m. Prin respectarea normelor pe care trebuie să le îndeplinească această zonă, în paralel cu protecția acesteia, se realizează în mod cert și prevenirea poluării apei subterane.

În zona de restricţie normele care trebuie îndeplinite sunt mai puţin severe decât pentru zona de regim server însă, suficiente pentru a preveni poluarea apei subterane. Această zonă cuprinde „teritoriul care înconjoară zona de regim sever, delimitat astfel încât să asigure protecţia surselor de apă faţă de contaminarea bacteriană şi impurificarea chimică ce s-ar produce ca urmare a folosirii suprafeţelor de teren aferent".

Dintre normele care trebuie îndeplinite de zonele de protecţie sanitară se menţionează interzicerea:

- utilizării îngrăşămintelor minerale şi a pesticidelor;
- irigării cu orice fel de apă;
- păşunatului;
- realizării de construcţii care nu sunt legate de exploatarea sursei;
- extragerii de materiale de construcţii;
- depozitării de materiale;
- traversării zonei de către canale de ape uzate etc.

g) Măsuri de prevenire a poluării apelor subterane prin formarea de personal calificat, educaţia populaţiei şi legislaţie. Pentru o cât mai judicioasă şi eficientă protecţie a apelor subterane este necesar să se dispună de un personal bine calificat, care trebuie să cunoască, atât posibilităţile şi măsurile de prevenire a poluării, cât şi pe cele de intervenţie în caz de accident. Personalului instruit în problemele de protecţia şi epurarea apelor, trebuie să i se asigure o pregătire suplimentară şi în ceea ce priveşte prevenirea şi combaterea poluării, perfecţionarea în cadrul unor cursuri ulterioare absolvirii programului de bază, îndeosebi, specializarea acestuia pentru diferite tipuri de impurificări.

Referitor la educaţia populaţiei, aceasta pare a fi mai eficientă decât aplicarea unor prevederi ale legislaţiei, de exemplu, aplicarea de sancţiuni. În acest sens un rol foarte important îl au mijloacele mass-media care informează populaţia asupra măsurilor care trebuie luate pentru a împiedica poluarea şi consecinţele acesteia.

În ultimul timp, din ce în ce mai multe ţări au elaborat legislaţii corespunzătoare în scopul prevenirii poluării apelor, aerului şi solului. La elaborarea, revizuirea şi aplicarea legislaţiei în domeniul protecţiei mediului înconjurător îşi aduc aportul tot mai multe instituţii şi asociaţii.

O deosebită atenţie se acordă prevenirii poluării cu hidrocarburi a apelor subterane, indiferent de natura surselor care o produc.

Legislaţii corespunzătoare prevăd posibilităţile de folosire ca receptori a apelor de suprafaţă şi subterane, precum şi sancţiunile pentru nerespectarea acestora.

Avizarea proiectelor precum şi a autorizaţiilor de funcţionare, înainte de intrarea în producţie a unităţilor industriale, constituie o măsură în plus de prevenire a poluării apelor.

Măsuri de combatere a poluării apelor subterane

Măsurile de combatere a poluării apelor subterane sunt deosebit de importante în acţiunea de protecţie a mediului înconjurător. Dacă măsurile de prevenire se realizează în timp şi în conformitate cu prevederile planurilor de protecţie, măsurile de combatere sunt mai puţin concrete, ele trebuie realizate rapid şi de multe ori prin procedee improvizate de la caz la caz.

Măsurile de combatere pot fi *măsuri curente şi măsuri accidentale.*

Măsurile curente de combatere a poluării apelor subterane sunt de cele mai multe ori prevăzute în planurile de intervenţie. În continuare sunt prezentate câteva măsuri luate în cazuri de poluare mai frecvent întâlnite.

De exemplu, în cazul observării unor pierderi din conducte, acestea sunt reparate de echipele de întreţinere, în conformitate cu planurile de intervenţie.

Dacă se constată existenţa unor poluanţi în puţurile de observaţie a terenurilor irigate cu ape uzate sau în zonele unde s-au folosit pesticide, măsurile de combatere trebuie să aibă în vedere modul în care au fost respectate normele de irigare, de folosire a pesticidelor etc.

Un alt exemplu este cel al poluării stratului acvifer sub o platformă industrială, datorită pierderilor la unele rezervoare de înmagazinare. În această situaţie, după închiderea punctelor de unde se produceau pierderi, stratul acvifer poate fi readus la normal (dacă nu a fost excesiv poluat) prin spălare hidraulică.

Măsurile accidentale de combatere a poluării apelor subterane sunt prezentate în continuare în cadrul planurilor de intervenţie.

a) Planuri de intervenţie pentru combaterea poluării apelor subterane. Planurile de intervenţie constituie, prin prevederile lor, un mijloc eficient de prevenire şi combatere a poluării apelor subterane, ca de altfel şi a celor de suprafaţă. În aceste planuri sunt prevăzute măsuri concrete, aferente diferitelor construcţii şi instalaţii, în vederea evitării pericolului poluării, în acelaşi timp fiind înscrise şi măsurile care trebuie luate dacă, accidental s-a produs poluarea.

În numeroase ţări, unităţile din industria petrolieră, de la care provin, cele mai grave accidente de poluare a apelor subterane, posedă echipamentul necesar pentru intervenţie în caz de nevoie; de asemenea au în stoc materiale adsorbante pentru colectarea pierderilor de petrol,

materiale pentru construcţia unor baraje, pe apă sau pe uscat, în scopul împiedicării răspândirii poluării etc.

b) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a defecţiunilor la conducte. În cazul spargerii unei conducte, ca primă măsură de combatere a poluării, este oprirea circulaţiei lichidului prin aceasta şi colectarea de urgenţă a pierderilor; repararea mai mult sau mai puţin urgentă a conductei este o problemă a beneficiarului.

Colectarea pierderilor se face în primul rând cu ajutorul materialelor adsorbante. în cazul în care cantitatea de lichid pierdut este mai mare, se execută diguri de pământ, sau incinte de preluare a poluantului, impermeabilizate, care împiedică răspândirea lichidului poluant şi uşurează colectarea lui.

Dintre substanţele poluante nedegradabile care pot ajunge în apa subterană, produsele petroliere şi lichidele toxice ajung în stratul acvifer într-un timp mult mai scurt în comparaţie cu alţi poluanţi (de exemplu cu deşeurile).

Dacă substanţele poluante au fost observate înainte de a începe să se infiltreze în sol, substanţele adsorbante pot opri impurificarea stratului acvifer.

Substanţele adsorbante trebuie să aibă următoarele caracteristici: putere mare de adsorbţie pentru un număr cât mai mare de poluanţi; capacitate mică de adsorbţie a apei; durată cât mai lungă de flotaţie; sensibilitate moderată la compresiune mecanică; posibilităţi bune de manipulare a stratului îmbibat cu substanţele impurificatoare.

Substanţele adsorbante sunt de mai multe tipuri:

- *naturale:* plante acvatice (alge de culoare brună, trestie etc), fân şi paie (1 kg paie poate adsorbi cca. 50 kg ţiţei), produse pe bază de lemn (talaş, rumeguş etc), turbă ;
- *minerale* (prelucrate): piatră ponce, scorie bazaltică;
- *carbonoase:* grafit, cărbuni;
- *produse pe bază de cauciuc;*
- *materiale plastice:* polistiren, poliester, poliuretan;
- *deşeuri industriale:* fibre de celuloză, fibre de lână, fibre de bumbac, fibre artificiale.

Substanţele adsorbante împreună cu cele poluante colectate sunt de obicei, arse sau depozitate în depresiuni.

În cazul în care poluanţii au ajuns în stratul acvifer, operaţia de curăţire a acestuia este mai uşoară atunci când poluanţii sunt hidrocarburi, deoarece acestea plutesc la suprafaţa apei subterane.

O primă posibilitate de îndepărtare a poluantului pătruns în apa subterană constă în excavarea pământului pe suprafaţa poluantă, până la stratul acvifer şi apoi pomparea apei subterane poluate până la completa eliminare a poluantului. Dacă timpul de la pătrunderea poluantului până la momentul excavării a fost mai mare şi apa subterană a antrenat poluantul pe distanţe mari, procedeul nu mai este eficace deoarece devine costisitor. În asemenea situaţii şi în cazul cantităţilor mari de hidrocarburi infiltrate în apa subterană, dacă vâscozitatea lichidului poluant nu este prea mare, o bună parte din acesta poate fi evacuat prin puţuri de captare. Aceste puţuri se construiesc în aval faţă de curentul subteran şi de zona de infiltrare a hidrocarburilor, astfel încât să acopere întreaga lăţime a zonei poluante. Prin pompare apa subterană poluată este evacuată. Introducerea de apă în amonte de aceste puţuri poate conduce la crearea unei pante mai mari a curentului subteran şi prin aceasta o curgere mai rapidă a poluantului spre puţurile de captare. Datorită faptului că diluţia este mare şi deci şi cantităţile de apă introduse în amonte sunt mari, procedeul devine foarte costisitor.

În cazul în care lăţimea zonei poluante este mare, apa subterană poluată poate fi captată printr-un dren aşezat perpendicular pe direcţia de curgere a apei subterane.

Problema cea mai dificilă din cadrul procedeelor descrise mai înainte constă în cunoaşterea momentului în care trebuie întreruptă pomparea; unele indicaţii ar putea rezulta din compararea cantităţii de produs pierdut şi evacuat prin puţuri. Bineînţeles, momentul întreruperii depinde şi de folosinţa pe care o are apa subterană din zona poluată (alimentarea cu apă potabilă, industrială, irigaţii etc).

Lichidul poluat evacuat din puţuri trebuie dirijat cu grijă în depozite care nu vin în contact cu apa subterană, uneori epurat (substanţele utile fiind recuperate), transportat cu cisterne la distanţe mari şi depozitat în locuri unde nu există pericol de poluare a apei subterane freatice sau a solului.

c) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a defecţiunilor la rezervoare. Pierderile la rezervoarele subterane şi supraterane pot conduce uneori la prejudicii mai importante în comparaţie cu cele de la conducte. La rezervoarele supraterane pierderile normale sunt mai uşor de sesizat, datorită măsurilor de prevenire; la cele subterane chiar pierderile normale sunt greu de detectat. În ambele cazuri, dacă pierderile nu pot fi recuperate cu substanţe adsorbante sau dacă stabilirea punctelor sau zonelor unde se produc fisuri este dificilă, soluţia cea mai eficace pentru a împiedica poluarea apei subterane este chiar

dezafectarea rezervorului şi luarea de măsuri similare celor descrise mai sus.

d) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a poluării rezultate de la depozitele de reziduuri, materii prime etc. Dacă se respectă toate măsurile de prevenire menţionate anterior: alegerea unui amplasament corespunzător, îngrădirea spaţiului destinat depozitului, verificarea naturii materialelor depozitate etc, pericolul poluării apelor subterane este practic îndepărtat.

În cazul în care se constată totuşi că poluarea apei subterane s-a produs, măsura cea mai indicată este dezafectarea depozitului şi depoluarea zonei care de cele mai multe ori implică importante cheltuieli. În aceste condiţii este absolut necesară o analiză tehnico-economică a măsurilor aplicate ce justifică soluţia adoptată; în cazul unei captări de apă subterană, mutarea amplasamentului captării poate fi avantajoasă mai ales dacă aceasta are şi o vechime mare.

e) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a irigării cu ape uzate, folosirii îngrăşămintelor minerale şi a pesticidelor.

Agentul de transport al substanţelor poluante din apele uzate, a îngrăşămintelor minerale şi a pesticidelor în stratul acvifer este apa uzată menajeră, industrială şi de ploaie. Modul de combatere a poluării constă în oprirea irigării cu ape uzate sau a folosirii îngrăşămintelor minerale sau a pesticidelor, deoarece înseamnă că solul respectiv nu poate feri de poluare apa subterană. Chiar eventuala evacuare a poluanţilor din apa subterană nu constituie o soluţie corespunzătoare, deoarece solul este acela care permite pătrunderea poluantului până la stratul acvifer.

Înainte de luarea oricărei măsuri, trebuie verificat dacă normele de irigare cu ape uzate sau de alimentare cu îngrăşăminte au fost respectate.

f) Măsuri de combatere a poluării apelor subterane ca urmare a transportului pe uscat a substanţelor poluante. Măsurile de prevenire a poluării apelor subterane ca urmare a transportului pe uscat fac ca poluările normale să fie foarte rare şi uşor de combătut. Pe de altă parte, poluările accidentale sunt repede sesizate şi tot la fel de rapid se pot lua măsuri de combatere. De aceea, poluarea stratului acvifer se poate produce numai rareori şi aceasta prin pătrunderea directă a poluantului printr-un puţ, excavaţii etc. În toate celelalte cazuri, poluantul pierdut trebuie urgent adsorbit de la suprafaţa solului. În cazul constatării chiar a unor pierderi mici, la o autocisternă sau vagon cisternă, ca o primă măsură trebuie transvazat poluantul, pe de o parte pentru a nu fi pierdut, iar pe de altă parte pentru a uşura operaţiile de combatere a poluării.

2.6. Tipuri de poluanți și efectele acestora

2.6.1. Substanțele biogene

Substanțele biogene stau la baza procesului de biosinteză. Ca urmare producătorii au nevoie de o serie de elemente chimice, care se găsesc în apă sub diferite forme. Dintre elementele chimice absolut necesare în procesele de biosinteză, cele mai importante sunt: N, P, Fe, Si, Mg, Ca, Mn, Cu.

Azotul și fosforul reprezintă biogenele de primă importanță, lipsa lor inhibând creșterea si dezvoltarea plantelor.

În apele naturale are loc un adevărat circuit al substanțelor biogene. Bioelementele din apă sunt utilizate de producătorii primari și transformate în biomasă. Prin descompunerea corpului hidrobionților morți, elementele biogene ajung din nou în apă fie sub formă anorganică, fie sub formă organică. Astfel, după moartea fitoplanctonului 20-25% din cantitatea totală de fosfor revine în masa apei sub formă anorganică, iar 30-40% sub formă organică.

Azotul. Este un element esențial pentru existența vieții în biosferă deoarece intră în structura acizilor nucleici și a proteinelor. Azotul se găsește în natură în cantități mari, însă, în cea mai mare parte în forme inaccesibile plantelor și animalelor.

Azotul se găsește în toate apele sub forma moleculară (N_2) sau în combinații anorganice și organice. Poate ajunge în ape din atmosferă datorită coeficientului mare de solubilitate sau din procesele de denitrificare, sub acțiunea bacteriilor denitrificatoare. Azotul molecular poate fi utilizat direct de unele cianoficee precum *Nostoc* sau *Anabena* sau de bacteriile fixatoare de azot.

Se găsește sub forma de amoniac, săruri de amoniu, azotiți și azotați și sub forma de compuși organici complecși.

Azotul amoniacal rezultă din hidratarea amoniacului care adiționând o moleculă de apă formează hidroxidul de amoniu (NH_4OH). Este prezent în apele superficiale până la 200 m. Scade odată cu adâncimea deoarece se oxidează repede. În zona eutofică prezintă variații cuprinse în limite destul de mari ca urmare a procesului de fotosinteză.

Bacterioplanctonul utilizează azotul amoniacal transformându-l în compuși oxidați sau de azot molecular. Diatomeele îl transformă în azotați.

Amoniacul ia naștere în apele naturale prin acțiunea bacteriilor de putrefacție asupra proteinelor din corpul hidrobionților morți. În urma proceselor catabolice de dezaminare a proteinelor, hidrobionții elimină în

apă produşi cu toxicitate mai redusă precum sărurile amoniacale, ureea, acidul uric.

Amoniacul prezintă un grad mare de toxicitate pentru majoritatea organismelor animale din ecosistemele acvatice. Concentraţiile crescute de amoniac din ape indică existenţa unei poluări avansate cu substanţe organice.

Acetobacter aerogenes este activ la concentraţii mici de NH_3.

Azotiţii se găsesc în concentraţii reduse în apele marine datorită instabilităţii. În apa pelagialului de larg, concentraţia în compuşi nitrici este mai mare decât în cea a pelagialului neritic.

Nitrificarea se poate realiza pretutindeni în sol, în bazinele acvatice dulci şi marine, în sistemele de epurare a apelor uzate etc.

Nitrificarea este un proces biologic prin care NH_3, sau alte forme reduse ale azotului organic rezultate în procesul de amonificare sunt oxidate la nitraţi, care reprezintă forma de compuşi azotaţi cea mai uşor asimilabilă de către majoritatea plantelor. Nitrificarea se poate produce prin:

- transformarea azotului în azotaţi printr-un proces fotochimic care are loc ca urmare a acţiunii razelor ultraviolete. Acest proces se desfăşoară numai până la 10 m adâncime;
- oxidarea compuşilor cu azot la suprafaţa apei, ca urmare a unor procese chimice;
- transformarea amoniacului în nitraţi, trecând prin nitriţi, ca urmare a acţiunii bacteriilor.

Bacteriile care oxidează NH_3 (nitritbacteriile) sau nitrosobacteriile, cele mai comune sunt: *Nitrosomonas europaea, Nitrosococcus oceanus* etc. Nitriţii constituie un stadiu intermediar în ciclul compuşilor cu azot. Azotul nitric poate proveni fie din reducerea nitraţilor, fie din oxidarea amoniacului



$$NH_3 \leftrightarrows NO_2 \leftrightarrows NO_3$$

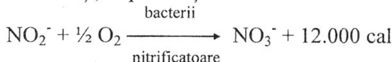
Nitritbacteriile sau nitrosobacteriile oxidează NH_3, la nitriţi. Reacţia globală implică un transfer de 6 electroni, ceea ce corespunde unei schimbări de valenţă a atomului de N de la -3 la +3. Genurile care realizează oxidarea NH_3 sunt: *Nitrosomonans, Nitrosocystes, Nitrosospira, Nitrosolobus.*

În timpul iernii, când procesul oxidativ este mai intens, scade cantitatea de nitriţi.

Nitriţii din apa uzată provin din oxidarea incompletă a amoniacului în prezenţa bacetriilor nitrificatoare, deci prezenţa nitriţilor indică o apă proaspătă în curs de transformare. Cantităţile maxime de nitriţi din apele

uzate menajere nu depășesc 0,1 mg NO_2^-/dm^3. Uneori nitriții pot proveni și din reducerea nitraților în prezența unei flore reducătoare și a unei temperaturi mai ridicate a mediului (vara).

Azotații reprezintă sărurile utilizate de producătorii primari pentru sinteza proteinelor. Azotații pot lua naștere din acțiunea radiațiilor ultraviolete și a descărcărilor electrice asupra azotului molecular (în medie 5 kg de azotați/ha/an) sau sub acțiunea nitrat bacteriilor care oxidează nitriții la nitrați, după reacția:



$$NO_2^- + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow[\text{nitrificatoare}]{\text{bacterii}} NO_3^- + 12.000 \text{ cal}$$

Azotații sunt produșii cei mai folosiți de plante deoarece nu sunt toxici și au o stabilitate mai mare. În apele superficiale se găsesc în cantități mari. Concentrația lor crește spre profunzime, iar în sedimente se poate depune o mare cantitate.

Prezența azotaților indică o apă stabilă din punct de vedere al transformării. Nitrații pot constitui un factor de dezvoltare a algelor sau a altor vegetale acvatice, fiind recomandată prezența lor în anumite limite în apa râurilor. În apele uzate menajere, cantitățile de nitrați variază între 0,1 și 0,4 mg NO_3^-/dm^3.

Nitratbacteriile sau nitrobacteriile oxidează nitriții la nitrați, utilizând O_2 molecular și acceptor final de electroni pentru a produce energie și putere reducătoare.

Genurile *Nitrobacter, Nitrococcus* si *Nitrospira* sunt prezente pretutindeni în apele dulci și marine, în sol, în sistemele de epurare a apelor uzate.

Nitrificarea are un rol major în natură deoarece nitrații reprezintă, forma cea mai ușor asimilabilă de către plante. În funcție de prezența și activitatea fitoplanctonului cantitatea de azotați poate să scadă mult în zona superficială.

Urmărind intervalul de variație al celor trei compuși putem constata: N/NH_3 variază între 5-50 mg/m^3; N/NO_2 variază între 0,1-50 mg/m^3; N/NO_3 variază între 1-600 mg/m^3.

Denitrificarea, proces biologic efectuat în exclusivitate de bacterii, constă în reducerea dezasimilatorie a unuia sau a ambilor oxizi ionici ai azotului, nitratul (NO_3^-) și nitritul (NO_2-) la oxizi gazoși, ca oxidul nitric (NO) sau nitros (N_2O). Aceștia pot fi reduși mai departe și eliminați sub formă de N gazos în atmosferă.

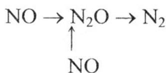
Între speciile denitrificatoare menţionăm: *Alcaligenes eutrophuts, A. denitrificans, Pseudomonas aerogenes etc.*

Este un proces deosebit de important deoarece reprezintă calea majoră de pierdere a compuşilor azotului pentru fertilizarea apelor şi a solului. Reprezintă o cale importantă de formare a N_2 atmosferic.

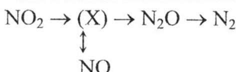
Cele mai importante bacterii denitrificatoare aparţin genurilor *Pseudomonas* şi *Alcaligenes* dar, un rol major îl au şi genurile *Bacillus, Thiobacillus* şi *Paracoccus.*

Căile alternative privind rolul oxidului nitric (NO) şi al oxidului nitros (N_2O) la reducerea NO_2^- la N_2 ar fi:

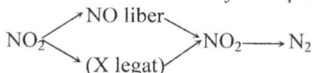
- la *Paracoccus denitrificans* şi *Pseudomonas aeruginosa:*



- la *Pseudomonas stutzeri:*



- la *Pseudomonas denitrificans* şi *Pseudomonas aureofaciens*:



Sedimentele acvatice conţin foarte multe bacterii denitrificatoare 10^5-10^{10} bacterii/g sediment uscat, predominând *Acinetobacter, Aeromonas, Bacillus.*

Randamentul cel mai mare al denitrificării se realizează atunci când numărul de bacterii este mai mic (100 bacterii/ml). Procesul este maxim în hipolimnion, în lacurile acoperite cu gheaţă şi în cele cu upwelling.

În concentraţii mari compuşii azotului pot deveni toxici. Azotiţii trec în sânge, unde reacţionează cu hemoglobina, formând methemoglobina.

Pentru vieţuitoarele acvatice toxicitatea azotaţilor şi azotiţilor variază cu specia şi în funcţie de salinitate. Astfel, pentru puietul de *Salmo gairdneri* s-au înregistrat valori CL_{50}/96 h de 6023 mg/l NO_3^- în apa dulce şi de 4650 mg/l în apa cu $S^0/_{00}$ =15.

Pentru specia *Lepomis macrochirus,* CL_{50}/96 h a fost de 8857 mg/l NO_3^- în apa dulce şi de 1860 mg/l în apa salmastră.

În cazul azotiţilor nivelele letale sunt mult mai scăzute. Puietul de păstrăv curcubeu a prezentat valori CL_{50}/24 h de 5,26 mg/l NO_2^-.

Cyprinus carpio a tolerat mai mult, de 5,91 mg/l NO_2^- şi a supravieţuit 48 de ore la 131,42 mg/l NO_2^-.

Azotul organic

În apă se găseşte sub formă coloidală sau de molecule de aminoacizi provenite din cadavrele organismelor hidrobionte. Prin activitatea lor metabolică organismele excretă compuşi cu azot precum aminoacizi, polipeptide, uree, hidroxilamina etc.

Fosforul este prezent în apă sub formă organică legat de unii radicali sau de substanţe complexe sau sub formă de săruri ale acidului fosforic.

Fosforul mineral este indispensabil proceselor biologice, deoarece este purtătorul energiei preluate de la soare în fotosinteză şi înmagazinată în grupările fosfatice macroergice.

Fosfaţii ($CaPO_4$) reprezintă nutrienţi majori pentru plante şi sunt implicaţi în fenomenul de eutrofizare.

Fosfaţii intră în cursurile de apă din mai multe surse: drenările solurilor agricole; apele meteorice; deversările din apele industriale; produşii de excreţie; temperatura şi intensitatea activităţii bacteriene.

În bazinele acvatice fosforul se găseşte sub formă de compuşi organici şi anorganici. Oxizii sunt toxici, la fel şi fosfatul în concentraţii mari.

Concentraţia normală a fosforului în apele dulci este de 0,1 mg/m^3. În apele oceanice şi marine concentraţia este mult mai mică: 0,07 mg/m^3.

În zona eufotică a apelor marine concentraţia fosforului creşte odată cu adâncimea. Apele de adâncime devin adevărate rezervoare de fosfaţi. La 700-1000 m se găsesc mai mulţi fosfaţi decât în apele abisale. În această zonă este minimul de oxigen dizolvat şi sunt concentraţii crescute de substanţe organice, „*Ploaia de cadavre*" determină răspândirea inegală a fosfaţilor în apele adânci.

Timpul de circulaţie al fosfaţilor este redus. În apele de suprafaţă este de ordinul minutelor, iar în ecosistemul de ansamblu de 4-5 zile.

Pe fundul oceanului se găsesc mari cantităţi de fosfor, ceea ce probează faptul că circuitul bio-geo-chimic al acestuia este deschis. Acumulat în zonele abisale el nu mai este reintrodus în circuit.

Fosforul înlesneşte bacteriilor fixatoare de azot să acumuleze azotul din aer şi de asemenea facilitează desfăşurarea proceselor de amonificare şi nitrificare.

În procesul de eutrofizare se pot considera diferite stadii de evoluţie, care se pot desfăşura şi concomitent, suprapunându-se. „*Înflorirea apelor*"

se asociază cu concentraţiile înalte de fosfor şi de alţi nutrienţi, cum sunt azotul şi oligoelementele K, Mg, Co, Zn, Fe, Mn etc.

Între algele implicate în procesul de eutrofizare menţionăm: *Scenedesmus quadricauda, Synedra acus, Asterionella formosa, Oscillatoria rubescens* etc.

În concentraţii mari fosforul devine toxic. Fosforul în forma elementară (fosfor alb, solubil în grăsimi şi solvenţi organici) este toxic şi supus bioacumulării.

Pentru peşti, fosforul alb este toxic. *Lepomis macrochirus,* expus la fosfor alb în apă distilată, la 26°C şi pH 7, a prezentat valori CL_{50}/48 h şi 160 h de 0,105 şi respectiv 0,025 mg/l.

Peştii concentrează fosforul elementar din apă ce conţine mai puţin de 1 mg/l. Codul expus la 1 mg P/l, timp de 18 ore a concentrat acest element în muşchi la valori de 50 mg/kg, în ţesutul adipos tot la 50 mg/Kg, iar în ficat până la 250 mg/Kg.

Fertilitatea chimică a apelor poate fi apreciată şi pe baza raportului N/P. Acest raport este relativ constant atât în mediul acvatic cât şi în compoziţia chimică a planctonului indiferent de compoziţia sa specifică. Modificarea acestui raport indică o alterare a metabolismului normal al ecosistemului prin fenomene de poluare organică sau fenomene geochimice normale (Papadopol, 1978).

Compuşii organici ai fosforului, ADP şi ATP sunt principalele substanţe macroergice ale metabolismului. De asemenea, fosforul intră în structura scheletului organismului şi în alcătuirea acizilor nucleici.

2.6.2. Gazele solvite în apă

La suprafaţa aer-apă are loc un permanent schimb de gaze între atmosferă şi apă conform legii lui Henry: concentraţia unui gaz într-o soluţie saturată este proporţională cu presiunea la care se găseşte gazul respectiv când vine în contact cu soluţia:

$$C = P \times K_{10}, \text{ unde}$$

C = concentraţia gazului în apă (mg/l);

P = presiunea parţială a gazului;

K = coeficientul de solubilizare al gazului la temperatura t^0C.

Din atmosferă pot trece în apă în diferite proporţii gaze precum O_2, CO_2, N_2, H_2, H_2S, CH_4 etc. Concentraţia acestor gaze în apă depinde de coeficientul de solubilitate al gazului, temperatura şi salinitatea apei, presiunea atmosferică.

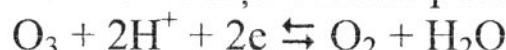
Ozonul. Sesizat de M. van Marun (1785) şi recunoscut de J. Davy (1826) ozonul a fost numit astfel datorită mirosului pe care îl provoacă (ozein = a mirosi). C. de Marignac şi A. Delarive (1845) au transformat oxigenul pur în ozon.

Ozonul se formează fotochimic în straturile superioare ale atmosferei prin absorbţia de către oxigen a luminii cu λ=1850Å.

Ozonul există în atmosferă în cantitate mică. La 22 Km se găseşte circa 1.10^{-6}%, iar în apropierea Pământului se găseşte circa 1.10^{-7}%. Grosimea păturii de ozon strânsă la un loc ar fi de ordinul a 3 mm. Pătura de ozon absoarbe radiaţiile ultraviolete între 2.000 şi 3.200 Å, descompunându-se.

Prezenţa ozonului s-a semnalat în unele ape termale, probabil ca urmare a unor acţiuni radioactive. Solubilizarea ozonului lichid în apă este apreciabilă 1,5 mg/l la 28°C.

Ozonul este unul dintre oxidanţii cei mai puternici.



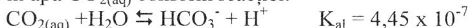
$$O_3 + 2H^+ + 2e \leftrightarrows O_2 + H_2O$$

Se foloseşte ca dezinfectant. Se utilizează la purificarea aerului şi a apei. Se foloseşte la purificarea apei potabile, la dezinfectarea piscinelor, la distrugerea fenolilor şi a clorurilor din apele reziduale.

Dioxidul de carbon

Dioxidul de carbon apare în apă atât prin dizolvarea gazului din aer, dar şi a celui produs prin degradarea microbiană a materiei organice. De aceea dioxidul de carbon se va găsi în toate apele naturale dar şi reziduale.

Dioxidul de carbon dizolvat în apă este un acid slab şi de aceea apa de ploaie chiar şi în cazul atmosferei curate este slab acidă. În aerul uscat la 25 °C în momentul de faţă se apreciază concentraţia dioxidul de carbon la 350 ppm (0.035 %). Pe bază legii lui Henry apa în echilibru cu aerul dizolvă dioxidul de carbon, gaz până la $1,146 \times 10^{-5}$ M. CO_2 disociază parţial în apă $CO_{2(aq)}$ conform reacţiei:



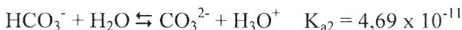
$$CO_{2(aq)} + H_2O \leftrightarrows HCO_3^- + H^+ \qquad K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$$

Concentraţia ionilor de hidrogen rezultaţi din această reacţie este $[H^+] = (1,146 \times 10^{-5} \times 4,45 \times 10^{-7})^{1/2} = 2,25 \times 10^{-6}$.

pH-ul = 5,65 , acesta fiind pH-ul apei de ploaie în cazul apei nepoluate.

Orice pH mai mic de 5,65 arată prezenţa poluanţilor de natură acidă în atmosferă.

Specia HCO_3^- disociază în apă, eliberând ionul de hidrogen conform reacţiei:



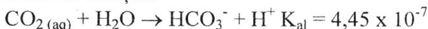
$$HCO_3^- + H_2O \leftrightarrows CO_3^{2-} + H_3O^+ \quad K_{a2} = 4,69 \times 10^{-11}$$

Valoarea lui K_{a2} arată că aportul la totalul ionilor de hidrogen din apă, a acestui al doilea echilibru este deosebit de mic. Specia predominantă prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă va depinde de pH-ul apei.

Originea CO_2 în apă poate fi: atmosferică, din respiraţia hidrobionţilor, degradarea microbiană a materiei organice procesele de hidrogenare, activitatea industrială, etc.

Forma cea mai expusă circulaţiei rapide a carbonului este CO_2 atmosferic, care reprezintă 0,032% (320 ppm) şi care este echivalent cu o cantitate globală de 700 miliarde tone de C.

Dioxidul de carbon dizolvat în apă este un acid slab şi de aceea apa de ploaie, chiar şi în cazul atmosferei curate este slab acidă. În aerul uscat la 25 °C în momentul de faţă se apreciază concentraţia dioxidului de carbon la 350 ppm. Pe baza legii lui Henry apa în echilibru cu aerul , dizolvă dioxidul de carbon gaz până la $1,146 \times 10^{-5}$ M. $CO_{2\,(aq)}$ disociază parţial în apă conform reacţiei:



$$CO_{2\,(aq)} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + H^+ \; K_{a1} = 4,45 \times 10^{-7}$$

Concentraţia ionilor de hidrogen rezultaţi din această reacţie este:

$$[H^+] = (1,146 \times 10^{-5} \times 4,45 \times 10^{-7})^{1/2} = 2,25 \times 10^{-6}$$

pH = 5,65 acesta fiind pH-ul apei de ploaie în cazul atmosferei nepoluate.

Orice pH mai mic de 5,65 arată prezenţa poluanţilor de natură acidă în atmosferă.

Specia HCO_3^- disociază în apă eliberând ionul de hidrogen conform reacţiei:



$$HCO_3^- + H_2O \rightarrow CO_3^{2-} + H_3O^+ \qquad K_{a2}=4,69 \times 10^{-11}$$

Valoarea lui K_{a2} arată că aportul la totalul ionilor de hidrogen din apă al acestui al doilea echilibru este destul de mic. Specia predominantă prin dizolvarea dioxidului de carbon în apă depinde de pH-ul apei.

În apa de mare, carbonul anorganic este prezent în soluţie sub formă de CO_2, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-} şi sub formă de carbonaţi insolubili.

Se apreciază că în fiecare an 100 miliarde tone de CO_2 atmosferic sunt dizolvate în apă (mai ales în ocean) şi o cantitate relativ echivalentă de CO_2 oceanic este transferată în atmosferă. Schimbul este favorizat de acţiunea vântului şi a valurilor.

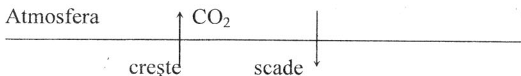
Coeficientul de absorbţie a CO_2 în apă în condiţii de presiune normală (atmosfera de 0,288 mm/Hg (0,3 ml/l)) este egal cu 0,514 ml/l.

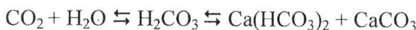
Absorbţia CO_2 scade odată cu ridicarea temperaturii şi a salinităţii. Circulaţia CO_2 a fost studiată, în special în ecosisteme complexe de tipul lacurilor din regiunile temperate, în care procesele microbiene sunt supuse unor influenţe multiple: variaţii în intensitatea luminii; concentraţia O_2; temperatura; variaţia în concentraţia unor elemente biogene; stratificarea apei sau omogenizarea parametrilor.

În hipolimnionul lacurilor meromictice mediul acvatic este permanent anoxic. În acest mediu Biebl şi Pfennig (1979) evidenţiază, oarecum paradoxal, activităţi neobişnuite ale bacteriilor fotosintetizante verzi *(Chlorobiales)* şi purpurii *(Rhodospirillales)*.

Între CO_2 liber din apă şi Ca^{++} se realizează un raport care depinde de pH. Agresivitatea sau forţa ionică a mediului depinde de prezenţa în apă a ionilor de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+, K^+, Fe^{2+}, Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, PO_4^{2-}.

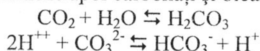
Organismele vegetale eliberează şi consumă CO_2. Dacă se consumă mai mult CO_2, atunci agresivitatea apei creşte, iar dacă se eliberează mai mult decât se consumă, arunci se depune carbonat de calciu.





$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3 \leftrightarrows Ca(HCO_3)_2 + CaCO_3$$

Apa de mare este uşor alcalină şi conţine anumiţi cationi (Ca^{2+}, Mg^{2+}) ce depăşesc anionii echivalenţi. Aceasta permite ca CO_2 să se combine cu apa şi să formeze apoi carbonaţi şi bicarbonaţi:



$$CO_2 + H_2O \leftrightarrows H_2CO_3$$
$$2H^{++} + CO_3^{2-} \leftrightarrows HCO_3^- + H^+$$

Presiunea parţială a CO_2 creşte odată cu temperatura, salinitatea şi respiraţia organismelor. Concentraţia CO_2 creşte spre fundul bazinelor acvatice. La adâncimi se acumulează bicarbonaţi, lipsind carbonaţii de Ca. Ca urmare, organismele care trăiesc la adâncimi mari au schelet cartilaginos, cu puţin calciu.

Apa marină este alcalină; alcalinitatea conferă apei de mare caracteristica de soluţie-tampon, care limitează oscilaţiile pH-ului, prin deplasarea stării de echilibru în cadrul echilibrului $CO_2^{2-} \rightarrow CO_3^{2-}$ asigurându-se condiţii optime pentru desfăşurarea ciclurilor biologice în mediul marin.

Cunoaşterea cantităţii de CO_2 din apă ne permite definirea unor proprietăţi chimice ale acesteia:

-concentraţia ionilor de H^+ (pH-ul);

- rezerva alcalină;
- efectul de tampon al apelor naturale.

Variaţia conţinutului de CO_2 din apă, datorită unor cauze chimice sau biologice sunt însoţite de modificări ale pH-ului apei. Scăderea concentraţiei de CO_2 în timpul verii, datorită consumului intens prin fotosinteză, duce la ridicarea pH-ului în epilimnion până la valori de 9 unităţi. În hipolimnion, în funcţie de conţinutul în calciu al apelor, concentraţia de CO_2 poate creşte, proces însoţit de scăderea pH-ului.

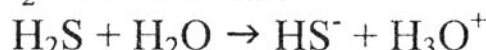
Hidrogenul sulfurat

H_2S din ape ia naştere din descompunerea substanţelor organice cu sulf provenite din corpul hidrobionţilor prin reducerea sulfaţilor din izvoarele termale sulfuroase etc.

H_2S apare în apă în urma degradărilor anaerobe ale compuşilor organici cu sulf şi ale sulfaţilor anorganici.

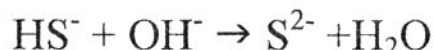
Prezenţa hidrogenului sulfurat în mediul acvatic afectează vieţuitoarele nevertebrate, ouăle şi puietul peştilor fiind cele mai sensibile.

În soluţia apoasă H_2S este ionizat:



$$H_2S + H_2O \rightarrow HS^- + H_3O^+$$

În prezenţa bazelor tari se formează ionul sulfuric:



$$HS^- + OH^- \rightarrow S^{2-} + H_2O$$

Aceste echilibre sunt condiţionate de pH:

- la pH - 9, aproximativ 99% H_2S se găseşte sub formă de HS^-;
- la pH - 7, se găsesc proporţii egale de HS^- şi H_2S nedisociat;
- la pH - 5, aproximativ 99% este nedisociat, H_2S.

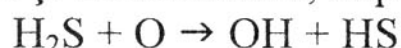
Caracterul toxic al sulfurilor este dat mai mult de forma nedisociată decât de ionii HS^- sau S^-, fiind dependent de pH.

H_2S este prezent în Marea Neagră în cantităţi uriaşe, în izvoarele sulfuroase, în bălţi precum şi în bazine acvatice cu acumulări de substanţe organice în curs de degradate. Poate avea origine biologică, vulcanică sau hidrotermală.

În mediile acvatice este produs de microorganisme în straturile profunde ale apei şi în nămol. Ajuns la suprafaţa H_2S este oxidat la sulfat, ceea ce are o importanţă majoră, deoarece este toxic pentru organisme.

H_2S poate fi oxidat prin reacţii care implică participarea oxigenului atomic (O) sau molecular (O_2) sau a ozonului (O_3).

Oxidarea H_2S de către oxigenul atomic este realizată în cea mai mare parte în smogul fotochimic şi în stratosferă, după reacţia:



$$H_2S + O \rightarrow OH + HS$$

HS este transformat apoi într-o secvenţă de reacţie la SO_2, SO_3 şi H_2SO_4. Ciclul bio-geo-chimic al sulfului în mediile acvatice naturale are o importanţă majoră în apa mărilor şi a oceanelor, datorită conţinutului mare în sulfaţi (2,65 mg $SO_4^{2-}/g/H_2O$), ca şi în lacurile acide sau cele bogat mineralizate.

În straturile profunde şi în nămol, principala sursă de H_2S care se acumulează în sedimente este reprezentată de bacteriile sulforeducătoare, strict anaerobe.

H_2S din nămolul organic interacţionează cu ionii feroşi, determinând formarea de FeS, care se depune determinând culoarea neagră a nămolului. Excedentul de H_2S este oxidat de bacterii.

În mediul marin procesele sunt asemănătoare, dar se produc în două zone distincte:

⇨ la o adâncime de 200-300 m, corespunzând unei zone aerobe. Substanţele organice mai uşor oxidabile formate în zona eufotică sunt atacate în aceasta regiune, utilizând sulfatul ca acceptor de electroni;

⇨ substanţele mai puţin oxidabile, care ajung la fundul bazinului, servesc ca sursă de energie pentru reducerea sulfatului.

În apele dulci hidrogenul sulfurat ia naştere, în cea mai mare parte, din descompunerea proteinelor sub acţiunea bacteriilor, în timp ce în Marea Neagră, 99% din hidrogenul sulfurat provine din reducerea sulfaţilor sub acţiunea bacteriilor sulfurat reducătoare din speciile *Microspira aestuarii, Desulfovibro desulfuricans*, şi numai 1% din descompunerea substanţelor organice cu sulf de către bacteriile din genul *Clostridium.*

Formarea H_2S este favorizată de cantităţile reduse de oxigen, de slaba circulaţie a apei şi de concentraţiile ridicate de sulfaţi din unele ape. Hidrogenul sulfurat este toxic pentru majoritatea hidrobionţilor, dozele letale fiind foarte mici. Unele organisme acvatice precum alga *Oscillatoria coerulescens,* rotiferul *Brachionus palla*, crustaceul *Cyclopus strenuus* suportă concentraţii relativ crescute de H_2S.

Speciile detritofage care trăiesc în mâlurile bogate în substanţe organice în descompunere precum polichetul *Nereis diversicolor* suportă concentraţii de H_2S până la 20 mg/l.

Metanul sau „gazul de baltă" se formează în apa unor ecosisteme stagnante, în urma descompunerii celulozei provenite din biomasa macrofitelor bentonice sub acţiunea metanbacteriilor.

CH_4 este un gaz toxic pentru majoritatea hidrobionţilor, prezenţa lui în apă arată un proces intens de acumulare a substanţelor organice, un

mare deficit de O_2 şi un avansat stadiu de eutrofizare a bazinului respectiv.

2.6.3. Substanţele organice solvite în apă

Substanţele organice din apă sunt după natura lor chimică protide, aminoacizi, vitamine, lipide, glucide şi compuşi intermediari ai acestora. După originea lor, ele pot fi autohtone, fiind rezultatul activităţii biologice din respectivul ecosistem sau alohtone, aduse în bazin de apele de şiroire.

Substanţele organice autohtone pot proveni din corpul hidrobionţilor precum proteinele, lignina, celuloza, sau din activitatea metabolică a hidrobionţilor precum substanţele ectocrine.

Substanţa organică solvită în apă reprezintă 90-98% din cantitatea totală de substanţă organică conţinută în apă. Bacteriile, protozoarele şi unele alge planctonice pot folosi direct substanţele organice dizolvate în apă, în dezvoltarea lor. Există date care arata că aceste substanţe pot fi utilizate şi de rotifere, crustacee (Riley, 1963) sau bivalve.

Substanţele ectocrine, rezultate din metabolism şi eliminate în mediul acvatic, pot avea rol stimulator sau inhibitor a unor procese ce se desfăşoară în apă. În biocenoză, ele pot inhiba sau stimula metabolismul altor specii sau interveni în succesiunea normală grupelor taxonomice de alge şi zooplancton în cadrul ecosistemului.

Concentraţia substanţelor organice din apă poate fi apreciată şi prin consumul biochimic de oxigen care reprezintă cantitatea de oxigen consumată de microorganisme într-un interval de timp pentru descompunerea biochimică a substanţelor organice din apă. Timpul standard este de 5 zile la temperatura de 20°C (CBO_5^{20}).

Cantitatea de substanţe organice din apă îi conferă o anumită putere reducătoare care se determină prin cantitatea de permanganat de potasiu necesară pentru oxidarea apei în mediu acid.

2.6.4. Ionii metalici

Metalele grele prezente normal în natură nu sunt periculoase pentru mediu, deoarece sunt prezente doar în cantităţi foarte mici. Metalele grele devin poluanţi doar dacă apar în mediu în cantităţi mai mari uneori cu mult mai mari decât nivelul natural şi de obicei cauza acestui fapt este industrializarea.

Metalele prezente în urme în apă se pot clasifica în 5 categorii:

- Metale care alterează proprietăţi organoleptice ale apei: Fe, Mn, Cu şi Zn

• Metale toxice în concentraţii mici: As, B, Ba, Cd, Cr, Hg, Pb şi Se

• Metale: Ag, Be, Bi, Ni, Sb care devin toxice numai când depăşesc anumite concentraţii.

• Metale netoxice la nivelul de concentraţie de ordinul ppm (mg/l apă): Ga, Ge, Sn, Sr, Ti, V, Zn

• Metale care la nivelul de concentraţie ppb până la ppm sunt nutrienţi iar la nivele mai mari sunt toxici: B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Zn

În apă, metalele sunt prezente în diferite forme şi anume:

• Metale dizolvate: partea de metale din apă neacidulată care trece printr-un filtru de membrană de 0,45 micrometri

• Metale prezente în suspensie: partea de metale din apa neacidulată care este reţinută de filtru de membrană de 0,45 μ

• Metale totale: Concentraţia totală de metale din apă determinată după o dezagregare puternică (încă se mai foloseşte apa regală) sau suma metalelor dizolvate şi metalelor în suspensie

• Metale extractibile în mediul acid: Concentraţia metalelor din proba de apă după ce proba neflltrată este tratată la cald cu acid mineral diluat. Reprezentanţii cei mai studiaţi sunt: cadmiul, cromul, mercurul, plumbul, staniul, arsenul şi manganul.

Cadmiu (Cd)

Surse. Este larg răspândit în crusta terestră, în general asociat cu zinc şi cupru. Sursele antropogene ale cadmiului în mediu sunt: electrodepuneri; stabilizatori pentru mase plastice; pigmenţi; acumulatoare nichel-cadmiu.

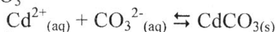
Mici cantităţi de cadmiu sunt prezente în ţigări, cafea, ceai, îngrăşăminte fosfatice, rezultă la arderea cărbunilor. Nivelul de cadmiu este mai mare în oraşe decât în zone rurale, datorită activităţilor industriale.

Cadmiul nu este considerat un element esenţial în procesele biologice, dar datorită proprietăţilor asemănătoare cu cele ale zincului, îl poate înlocui pe acesta în enzime; datorită toxicităţii ridicate prezintă un pericol ridicat pentru organismul uman. Otrăvirea cu cadmiu duce la porozitatea oaselor şi in extremis poate duce la colaps scheletic (boala Itai-itai, din unele zone de prelucrare ale zincului din Japonia).

Cadmiul este o otravă cumulativă şi nivelul maxim admis în apa de băut este de 0,005 ppm.

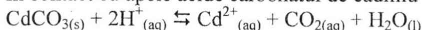
Cadmiul se prezintă în mediu în general sub formă dizolvată ca ioni Cd^{2+}, dar şi compuşi de cadmiu insolubili (CdS precipitat galben).

În apele naturale care conţin ioni carbonaţi are loc precipitarea $CdCO_3$



$Cd^{2+}_{(aq)} + CO_3^{2-}_{(aq)} \leftrightarrows CdCO_{3(s)}$

În contact cu apele acide carbonatul de cadmiu va trece în soluţie :



$CdCO_{3(s)} + 2H^+_{(aq)} \leftrightarrows Cd^{2+}_{(aq)} + CO_{2(aq)} + H_2O_{(l)}$

Crom (Cr)

Majoritatea rocilor şi solurilor conţin mici cantităţi de crom. În stare naturala cromul este în forme insolubile, cele solubile găsite în sol sunt rezultatul contaminării datorate emisiilor industriale.

Sursele antropogene cele mai importante ale cromului din mediu sunt:

- procesele de tăbăcire a pieilor
- acoperirea metalelor.

În procesul de tăbăcire a pieilor se foloseşte sulfatul de crom ($Cr_2(SO_4)_3$) în mediul bazic. În procesele de cromare se foloseşte cromatul de sodiu ($Na_2Cr_2O_7$) în mediul de H_2SO_4. Soluţiile reziduale vor conţine un amestec de dicromat ($Cr_2O_7^{2-}$) şi cromat (CrO_4^{2-}), în care cromul este în stare de oxidare şase şi ioni de crom în stare de oxidare trei, Cr^{3+}.

Cromul are multe utilizări şi sub formă de aliaje, ca agent oxidant, inhibitor al coroziunii, pigment pentru textile şi sticle etc.

Ionul cromat şi dicromat în care cromul este în stare de oxidare superioară adică Cr(VI), se reduce uşor de către substanţele organice din mediu la Cr(III).

Dintre cele două forme solubile Cr(III) şi Cr(VI), cromul hexavalent este cancerigen şi valoarea maximă admisă în apă este de 0,05 ppm.

Cromatul este iritant pentru ochi, nas şi plămâni. Expunerea prelungită la cromaţi poate provoca efecte adverse asupra ficatului, rinichilor şi poate produce cancer. Concentraţii mici de cromat pot cauza dermatite.

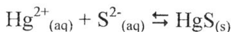
Mercur (Hg)

Mercurul pătrunde în mediul acvatic din surse naturale prin meteorizare, dar şi în urma activităţilor umane ca de exemplu:

- ape reziduale industriale din industria cloro-sodică şi din industrii care folosesc ca şi catalizator de regulă $HgSO_4$;
- din operaţii miniere;
- din agricultură unde se folosesc compuşii mercurului ca fungicide (conservarea seminţelor de porumb).

În mediu, mercurul se va comporta în funcţie de condiţiile în care se va găsi.

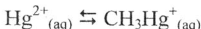
În condiţii anaerobe, ionul mercur se transformă în sulfură de mercur insolubilă:



$$Hg^{2+}_{(aq)} + S^{2-}_{(aq)} \leftrightarrows HgS_{(s)}$$

Ca sulfură de mercur, foarte greu solubilă şi nevolatilă, mercurul nu prezintă pericol semnificativ.

În condiţii aerobe, ionii de mercur se metilează formând ionul metilmercur:



$$Hg^{2+}_{(aq)} \leftrightarrows CH_3Hg^{+}_{(aq)}$$

Deoarece acest cation este solubil în apă şi greu de eliminat din ţesuturi, are tendinţa de a se acumula şi are o anumită periculozitate. Metilarea ulterioară produce dimetilmercur:



$$CH_3Hg^{+}_{(aq)} \leftrightarrows (CH_3)_2Hg_{(s)}$$

Dimetilmercurul este insolubil şi deci nu se adsoarbe uşor din soluţie, este însă volatil şi poate pătrunde în lanţul trofic prin atmosferă.

Pericolul pe care îl reprezintă mercurul depinde de forma lui chimică.

Ionul anorganic Hg^{2+} perturbă funcţiile ficatului şi rinichilor. Ionul metilmercur are efect asupra irigării sanguine a creierului şi produce depresii, iritabilitate, paralizie, sângerări etc. Ambele forme ale mercurului interacţionează cu sulful din proteine şi enzimele, perturbându-le funcţionarea normală, dar complecşii formaţi cu cele două forme sunt diferiţi şi vor avea efecte diferite în diferitele părţi ale corpului. Metilarea mercurului are loc şi în mediul apos. În acest caz mercurul se poate bioconcentra în peşti, motiv pentru care s-au stabilit regulamente naţionale legate de nivelul admis de mercur în peşti de 1 ppb.

Plumb (Pb)

Plumbul este unul din cele mai abundente metale grele din natură şi a fost printre primele metale folosite de om pe scară largă. Nu este un element nutriţional esenţial şi este toxic pentru om. O sursă importantă de plumb în mediu este activitatea industrială, în special sub formă de metal (ca şi conducte, cabluri, acumulatoare), dar şi sub formă de compuşi (ca şi coloranţi sau aditivi pentru benzine precum ET_4Pb).

Sursa antropogenă cea mai importantă a plumbului în mediu este combustia benzinei cu plumb. În benzină se adaugă plumb sub formă de $Pb(CH_2CH_3)_4$, dar şi diverse combinaţii organoclorurate sau organo-bromurate ca de exemplu CH_2Cl-CH_2Cl şi CH_2Br-CH_2Br. În emisiile de la automobile plumbul va fi sub formă de halogenuri volatile PbBrCl. În cazul temperaturii scăzute aerosolii de PbBrCl vor avea diametrul sub 2 microni şi vor pătrunde uşor în plămâni unde vor fi metabolizaţi.

Principalele surse de expunere umană la plumb sunt:

- inhalarea particulelor din aer
- ingerarea plumbului din hrană
- plumbul din apă
- plumbul din fumul de ţigară.

În mediu plumbul suferă puţine transformări şi se va găsi ca ion Pb^{2+} sau ca şi compuşi de plumb insolubili. Schimbările în mediu depind de unele procese de precipitare şi dizolvare în funcţie de condiţiile ambientale.

Plumbul se leagă puternic de enzime şi proteine (inclusiv hemoglobină) ca ADN şi ARN, perturbând multe procese metabolice. Plumbul este o otravă cumulativă. Timpul de rezidenţă în sânge şi ţesuturi moi este de o lună, dar în ficat este de 50 de ani. Simptomele otrăvirii cu plumb includ: hipertensiune, hiperactivitate, afecţiuni ale creierului, perturbări ale fluxului sangvin.

Limita maxim admisă pentru plumbul din apa de băut este de 0,01 ppm.

Staniu (Sn)

Compuşii staniului sunt chimicale cu efecte variate pentru mediu. În timp ce compuşii anorganici ai staniului au toxicitate scăzută, compuşii organometalici ca tributilstaniu [$Sn(Bu)_3^+$], trifenilstaniu [$Sn(Ph)_3^+$] sunt foarte toxici. Sunt constituenţi ai vopselelor antivegetative, folosite la vopsirea vapoarelor şi altor ambarcaţiuni, şi ca atare s-a stabilit limita în apele de port la 0,002 - 0,008 ppb.

Arsen (As)

Arsenul este cel mai important element nemetalic al apelor, foarte toxic. Doza letală este de 100 de mg la ingerare. Unii compuşi ai arsenului sunt cancerigeni.

Arsenul se găseşte în stările de oxidare III şi V, ca în compuşii H_3AsO_3, $As(OH)_3$ şi H_3AsO_4.

Compuşii arsenului au fost folosiţi ca insecticide (arsenatul de sodiu şi cupru), care nu se mai folosesc. Din arderea combustibilului fosil, anual în atmosferă ajung în jur de 5000 de tone de arsen. Acesta este concentrat în aerosoli şi de aici ajunge în hidrosferă.

În mediul apos arsenul este prezent sub formă de compuşi anorganici ca:

- $As(OH)_3$ sau unul din ionii ce derivă de la acidul arsenios $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-}.

- H_3AsO_4, sau unul din ionii care derivă de la acidul arsenic: $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-}. Arsenul se concentrează în lanţul trofic uzual în forma speciilor metilate ca dimetilarsina, $(CH_3)_2AsH$, acid metilarsenic $CH_3AsO(OH)_2$, acid dimetilarsinic $(CH_3)_2AsO(OH)_2$.

Corpul uman poate elimina destul de eficient arsenul elementar, dar şi arsenul în stare de oxidare +5 prin rinichi, în schimb arsenul în stare de oxidare +3 se acumulează în piele, unghii, păr şi mai ales în diferite organe interne.

Simptomele otrăvirii cronice cu arsen sunt: pierderea poftei de mâncare, stări de vomă, diareea, slăbiciune generală, neurite periferice. Moartea datorată expunerii cronice la arsen pare naturală, motiv pentru care a fost folosit în decursul istoriei ca otrava preferata a familiilor regale.

2.6.5. Reziduul fix

Reprezintă totalitatea substanţelor dizolvate în apă, stabile, după evaporarea la 105^0C, marea majoritate a acestora fiind de natură anorganică. Valoarea reziduului fix în diferite ape naturale variază în funcţie de caracteristicile rocilor cu care apele vin în contact. Conţinutul mineral al apelor naturale depinde şi de condiţiile meteorologice şi climatologice. Astfel, în perioadele cu precipitaţii sau în cele de topire a zăpezilor apele curgătoare îşi reduc mineralizarea datorită diluării lor cu ape ce au conţinut mineral mai scăzut.

În general se recomandă ca reziduul fix să nu depăşească 500 mg/l în cazul surselor pentru apă de băut. Valorile ridicate ale reziduului fix pot avea urmări economice negative, sau efecte fiziologice dăunătoare şi pot conferi apelor gust sau miros neplăcut. Conţinuturile mari de sulfaţi şi cloruri, conferă adesea apei însuşiri corozive.

Uneori în apele naturale concentraţia sărurilor poate fi sub nivelul optim pentru dezvoltarea vieţuitoarelor acvatice, astfel încât adăugarea de săruri poate avea efecte favorabile din acest punct de vedere. În schimb, există limite de admisibilitate pentru concentraţiile mari peste care efectele osmotice provoacă deshidratarea celulelor tisulare.

Pentru conservarea faunei este recomandabil ca apa să nu conţină mai mult de 50 milimoli de substanţe dizolvate, ceea ce echivalează cu 1,5 g/l clorură de sodiu. O astfel de recomandare presupune desigur că substanţele dizolvate sunt netoxice. Pe de altă parte, se recomandă ca totalul substanţelor dizolvate să nu depăşească cu mai mult decât 1/3 concentraţia normală în sursa de apă respectivă. Această ultimă restricţie se bazează pe faptul că sursele de hrană pentru consumatorii acvatici (cu

ar fi diatomeele) pot fi mult mai sensibile la materialele dizolvate decât organismele care le consumă. Distrugerea sursei de hrană poate conduce odată cu dispariţia unor organisme dorite, la proliferarea altora dăunătoare.

2.6.6. Substanţele radioactive din apele naturale

Cele mai frecvente elemente radioactive din ape sunt: uraniul, toriu-232, radiu-226, carbonul, potasiul şi stronţiul. În apele continentale cel mai frecvent radionuclid este potasiul iar în cele marine stronţiul. Elementele radioactive prezente în apă îşi au originea în litosferă, rocile granitice, fiind mai bogate în aceste elemente decât cele bazaltice. Aceasta explică radioactivitatea variabilă a izvoarelor. Carbonul radioactiv (^{14}C) ia naştere din azotul atmosferic sub acţiunea radiaţiilor cosmice de unde este antrenat de precipitaţii.

Impurificarea radioactivă a apelor provine din industria extractivă, din laboratoarele care utilizează aceste substanţe, din practica industrială şi agricolă, sau de la instalaţiile de foraj etc. Operaţiile de concentrare a minereurilor radioactive: extragerea, concasarea, măcinarea, ca şi cele de rafinare şi purificare, se realizează cu consum mare de apă. Aceasta se încarcă cu materii în suspensie, săruri dizolvate şi impurificate radioactiv. Nămolul format conţine de asemenea elemente radioactive.

Pentru răcirea reactoarelor nucleare se foloseşte apă, într-un circuit primar, închis şi unul secundar, deschis, în acesta din urmă putându-se produce o contaminare radioactivă a apei.

Apele reziduale cu potenţial mare de contaminare mai rezultă şi din instalaţiile în care se tratează şi se separă substanţele radioactive. Pericolul de contaminare prin apele reziduale este ceva mai redus, deoarece în unele cazuri se utilizează îndeosebi elemente care după utilizare au o radioactivitate mai redusă.

Deşi în apă sunt trimise cantităţi nesemnificative de materii radioactive, acestea se concentrează însă în organismele acvatice şi în acest fel, radioactivitatea devine foarte periculoasă, deoarece concentraţia în organisme poate ajunge de câteva mii de ori mai mare decât în apă.

Evacuarea apelor uzate radioactive în apele de suprafaţă şi subterane prezintă pericole deosebite, datorită acţiunii radiaţiilor asupra organismelor vii. Efectele substanţelor radioactive asupra organismelor depind atât de concentraţia radionuclizilor, cât şi de modul cum acestea acţionează din exteriorul sau din interiorul organismului, sursele interne fiind cele mai periculoase.

2.6.7. Compuşii organici refractari

În acest grup de contaminanţi sunt incluse diferite clase de compuşi organici şi anume:

- alcani cloruraţi (CCl_4, PVC....);
- benzen;
- hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP);
- pesticide;
- fenoli şi clorofenoli;
- trihalometani;

Alcanii cloruraţi

Alcanii cloruraţi se folosesc ca atare sau ca intermediari în producerea altor compuşi organocloruraţi. Se produc în industria chimică în mari cantităţi şi se regăsesc în apa brută dar şi în apa potabilă. Un reprezentant semnificativ este tetraclorura de carbon (CCl_4) folosită ca solvent dar şi ca pulverizator pentru aerosoli. Aceşti compuşi sunt cancerigeni şi nivelul limită în apa de băut este de 3 ppb.

Alt grup de compuşi organocloruraţi mult utilizaţi în diferite procese industriale ca solvenţi, soluţii de curăţare sau intermediari, sunt cloroetanii.

În general sunt compuşi foarte volatili şi deci se vor găsi în aer şi mai puţin în apă. Cel mai reprezentativ compus este clorura de vinil, monomerul şi precursorul policlorurii de vinil (PVC) cel mai utilizat material plastic la nivel mondial.

PVC (policlorura de vinil) a fost identificată în apa de băut unde apare datorită ţevilor de PVC din sistemul de distribuţie al apei. Clorura de vinil este cancerigenă şi mutagenă.

Alţi compuşi din această clasă sunt 1,1-dicloroetan, tricloroetan şi tetracloroetan.

Pentru apa potabilă s-a propus limita de concentraţie în cazul PVC de 20 micrograme la litru.

Hidrocarburi aromatice polinucleare (HAP)

Medicul englez Sir Persival Pott a semnalat în 1975, legătura dintre funingine şi cancer. Acesta a fost primul pas in domeniul carcinogenezei chimice. În 1933, Cook şi colaboratorii au izolat din funinginea obţinută la arderea cărbunilor o cantitate mică de benzo(a)piren şi din acest moment compuşii aromatici policiclici (PAC) apar pe lista substanţelor chimice potenţial cancerigene.

Hidrocarburile aromatice policiclice sunt un grup mare de compuşi organici ce pot apărea în mediu (aer, apă şi sol) atât din surse naturale cât

şi din surse antropogene. În general apar în mediu în urma proceselor de combustie. Deci primul mediu în care ajung este atmosfera şi de aici apoi ajung în apă şi sol.

Sursele naturale majore în special a hidrocarburilor aromatice polinucleare (HAP) sunt erupţiile vulcanice şi incendierea pădurilor şi preeriilor.

Sursele antropogene includ arderea combustibililor fosili, incinerări de reziduuri municipale şi agricole, prelucrarea cărbunilor, obţinerea asfaltului, rafinarea petrolului, producerea aluminiului şi multe alte activităţi industriale. Ca atare HAP se vor găsi în concentraţii apreciabile în zonele urbane, în apele de coastă şi în apele de suprafaţă.

HAP au primit o atenţie deosebită datorită faptului că unii din reprezentanţi s-au dovedit a fi cancerigeni. Ulterior în mediu s-au identificat şi PAC, hidrocarburi policiclice cu heterocicluri care conţin N, S, O ca şi alchil, nitro, amino, cloro şi ciano derivaţi ai HAP. Astăzi se crede ca 80% din cancerele umane au cauze derivate din mediu iar PAC conţin grupul cel mai numeros de substanţe chimice potenţial cancerigene.

Pentru mediu sunt importanţi compuşii începând cu două cicluri benzenice condensate (naftalina) $C_{10}H_8$ până la coronene $C_{24}H_{12}$. Proprietăţile fizice şi chimice ale HAP variază cu masa moleculară. Uniunea Europeană şi EPA US au identificat 16 HAP nesubstituite ca poluanţi prioritari care prezintă un risc potenţial pentru sănătatea umană. Enumerăm în continuare aceşti compuşi şi câteva din proprietăţile lor fizice mai importante: naftalina, acenaftena, acenaftilena, fluoren, fluorantren, antracen, benzoantracen, benzo-fluorantren, dibenzoantracen, fenantren, crizen, piren, benzoapiren, indenopiren, benzoperilen şi coronen.

În procesul de combustie a substanţelor organice se formează HAP care în prezenţa oxigenului poate ajunge până la CO_2+H_2O. În atmosfera cu oxigen insuficient se vor forma şi persista mai mult, unii reprezentanţi ai HAP. Cantitatea de HAP ce se formează depinde de temperatura de combustie şi de materia organică supusă combustiei (cărbune, celuloză, tutun, polietilenă, alte materiale polimere).

HAP din atmosferă ajung în apele de suprafaţă şi se estimează că 10-80% din HAP care se găsesc în oceane provin din atmosferă. Astfel în Marea Mediterană ajung anual din atmosferă 47,5 tone, în timp ce râurile contribuie doar cu 1,3-1,5 tone pe an.

Efluenţii industriali reprezintă o altă sursă de HAP pentru apele de suprafaţă, în special cei din industria chimică (solvenţi, lubrifianţi, coloranţi, insecticide). Printre compuşii găsiţi în aceşti efluenţi se numără

şi: naftaline, acetonaftaline, fluorene, fenantrene. Urmează apoi industria petrolieră şi cea de cărbune.

Apele municipale reziduale constituie şi ele o sursă importantă de HAP, inclusiv staţiile de tratare ale apelor reziduale.

HAP din apele subterane provin din: apele de suprafaţă poluate, apele de irigaţii ce provin din efluenţii poluaţi şi din solurile contaminate. În SUA s-a estimat că în apele subterane concentraţia HAP este de aproximativ 0,2-6,9 ng/l iar în apele de suprafaţă de 0,1-800 ng/l.

HAP ajung şi în apa de băut prin intermediul apelor de suprafaţă sau cele subterane folosite pentru potabilizare, dar pot apărea chiar în procesul de potabilizare în etapa de dezinfecţie în care se foloseşte clorul (Cl_2) când prin prezenţa unor compuşi organici din apă se formează hidrocarburi poliaromatice clorurate şi oxigenate.

O importantă proprietate a HAP este persistenţa în mediu care depinde de numărul ciclurilor condensate. Cu cât numărul ciclurilor este mai mare cu atât persistenţa în mediu este mai mare.

După ce au ajuns în mediul acvatic, comportamentul şi modificările pe care le suferă depind de proprietăţile lor fizico-chimice (volatilitate, dizolvare, adsorbţie pe solide din suspensie, sedimentare, degradare abiotică, acumulare în organisme etc).

Directiva UE 80/778/EEC stipulează un nivel maxim de HAP admis în apa de băut de 0,2 ng/l pentru fluorantren, benzofluorantren, benzoperilen şi indenopiren. Nivelul maxim pentru totalitatea HAP în apele de suprafaţă poate ajunge la 1 ppb.

Expunerea noastră la HAP şi deci reducerea riscului de cancer la oameni şi animale se poate realiza prin:

- evitarea expunerii active şi pasive la fumul de ţigară;
- reducerea folosirii pentru foc a materialului lemnos;
- consumul limitat de hrana afumată şi grătare;
- reducerea folosirii produselor cosmetice şi şampoanelor care conţin gudron de cărbune;
- folosirea hainelor de protecţie la manipularea produselor tratate cu creozot, pentaclorfenol sau alte HAP;
- evitarea gazelor de eşapament sau a altor surse industriale care conţin HAP.

2.6.8. Pesticide

Pesticidele folosite în agricultură includ erbicide (pentru distrugerea buruienilor), insecticide (distrugerea insectelor), fungicide (distrugerea

fungilor), nematocide (distrugerea nematodelor), rodenticide (otrăvuri pentru rozătoare), acaricide (pentru păianjeni), algicide (împotriva algelor).

După natura chimică, pesticidele pot fi grupate în: substanţe anorganice: toxice respiratorii (HCN, SO_2, H_2S, verde de Paris); acid boric, borax (momeli); silicoaerogel (pentru gândacii de bucătărie); substanţe organice : naturale şi de sinteză.

Putem spune că agricultura este una din puţinele activităţi umane în care chimicalele sunt introduse în mediu în mod intenţionat, cu scopul de a omorî unele plante sau organisme.

Unele chimicale au fost folosite ca pesticide în agricultură înainte de anul 1940 (sulf, nicotină, var, kersen). Epoca lor începe după ce chimistul suedez Paul Muller patentează metoda de obţinere a DDT-ului (1939). Deşi pesticidele au contribuit la eradicarea sau diminuarea unor peste, au apărut în timp şi efectele negative. Cel mai grav efect negativ constă în pierderea biodiversităţii, dar şi a unor consecinţe negative asupra sănătăţii umane.

Pesticidele afectează sănătatea umană prin: manipularea acestor produse, atacul asupra pielii, inhalarea prafului sau spray-ului şi prin consumul de hrană sau apă contaminată cu pesticide. În cazul apelor contaminate cu pesticide, impactul ecologic se datorează în principal capacităţii de bioconcentrare şi biomagnificare a pesticidelor din apă în organisme. Primul rezervor pentru unele pesticide sunt ţesuturile grase. DDT-ul (dicloro-difenil-tricloroetan) un insecticid persistent folosit începând cu anul 1939 şi interzis în 1960, este un compus lipofilic care se acumulează în ţesuturile peştilor, dar şi al oamenilor care consumă aceşti peşti.

Insecticidele organoclorurate cuprind derivaţi halogenaţi ai difeniletanului (DDT) şi ciclohexanului (HCH), derivaţi halogenaţi policiclici (Aldrix, Dieldrin, Clordan, Heptaclor), derivaţi terpenici (Toxafen). Pesticidele din această clasă sunt rezistente la atac abiotic sau biotic, şi se degradează lent. Astfel DDT-ul are $t_{1/2}$ în sol de 2-15 ani; Dieldrin de 0,5-3 ani; Lindan de 0,04-0,7 ani şi Aldrin de 0,06-16 ani.

Hidrocarburile clorurate datorită structurii chimice şi anume a legăturilor C-H, C-Cl şi mai puţin C-C, sunt compuşi lipofilici (solubili în grăsimi) şi greu solubili în apă.

DDT-ul dar şi alte pesticide pot să ajungă la concentraţii din ce în ce mai mari în cadrul lanţului trofic şi anume concentraţiile cele mai mari se vor găsi în prădătorii din vârful lanţului trofic, inclusiv omul.

Hidrocarburile clorurate folosite ca pesticide sunt toxice pentru mai multe specii de peşti chiar şi la concentraţii mai mici de 1 mg/l. Sunt şi neurotoxici şi au ca efect ecologic reducerea reproducerii unor păsări de pradă.

Insecticidele organofosforice (circa 50.000 de produse) provin din compuşi organofosfatici, având o legătură –P=O şi 3 legături –P–O– , au solubilitatea mai mare în apă şi lipofilicitate mai scăzută. Solubilitatea insecticidelor organofosforice este cuprinsă între 25-10.000 mg/l faţă de doar 6-200 g pentru compuşi halogenaţi. Compuşii din această clasă o dată ajunşi în apă vor hidroliza. Reacţia de hidroliză depinde de pH-ul mediului şi $t_{1/2}$ poate fi de ordinul zilelor: Malation 3-7 zile, Paration 7-10 zile şi Dimetoate 11-37 zile.

Pesticidele organofosforice sunt toxice pentru o mare varietate de biote, de la mamifere la insecte şi acţiunea lor constă în inhibarea activităţii enzimatice în special al acetilcolinesterazei. Doza letală pentru paration DL_{50} = 6,4 mg/kg corp, iar pentru metilparation DL_{50} = 15,0 mg/kg corp.

Carbamaţii sunt insecticide care posedă un ciclu aromatic, hidrogen şi alte grupări funcţionale.

Aceste pesticide sunt molecule polare (între esteri şi amide) şi deci sunt relativ solubile în apă. Astfel Carbaryl are S=120 mg/l. În mediu, aceste pesticide au persistenţa limitată între 1,6 zile şi 4 săptămâni, deoarece grupa esterică hidrolizează uşor în contact cu apa.

Carbamatii sunt extrem de toxici pentru mamifere (DL_{50} = 400 mg/kg).

Pyretrine şi *Pyretroizi* sunt *produse naturale.* Insecticidul natural "Pyrethrum" a fost descoperit în speciile de crizanteme, plante originare din Iran şi Kenya. În structura lor există grupe polare (C=O), dar şi grupe nepolare. Sunt uleiuri solubile în alcool şi acetonă şi puţin solubile în apă. Pot fi consideraţi ca şi compuşi lipofilici. Majoritatea sunt greu volatili (masa moleculară mare) cu excepţia unui compus sintetic Allethrin (sintetizat în 1949) folosit în spray-uri contra ţânţarilor.

Piretroizii sunt neurotoxici. Cei naturali pot fi uşor degradaţi atât de mamifere cât şi de insecte. Cei sintetici au toxicitate mare pentru peşti. Toxicitatea scăzută pentru mamifere se datorează detoxifierii enzimatice în aceste organisme vii.

Piretroizii naturali sunt susceptibili la hidroliză iar datorită dublei legături conjugate (C=C–C=O) pot fi şi *participanţi la reacţiile fotochimice.*

Erbicidele

Au la bază acidul fenoxiacetic, fiind sintetizate în timpul celui de al doilea război mondial. Câteva exemple de erbicide din această categorie sunt: acid diclorfenoxi-acetic, acid triclorfenoxiacetic, acid monoclor-metilfenoxiacetic.

Sunt substanţe polare, relativ solubile în apă şi au o toxicitate redusă pentru animale acvatice. Persistenţa lor în mediu este mică iar principala problemă de mediu este formarea în timpul sintezei lor a produsului secundar *dioxină* şi în special a *TCDD* (tetraclor-dibenzodioxina).

TCDD este cea mai toxică substanţă sintetizată vreodată şi în produsul final concentraţia maximă admisă pentru TCDD este de 1 ppm.

În afară de efectele cronice unele tipuri de pesticide pot avea şi efecte ecologice, adică pot afecta nu doar indivizi ci şi ecositeme. Astfel au fost sesizate o serie de modificări ale unor specii acvatice, dispariţia unor păsări de pradă (unele specii de vulturi), micşorarea zooplanc-tonului *daphnia magna* etc. Toate acestea se datorează excesului de pesticide folosite în agricultură şi pătrunderea lor în ape cum ar fi Marea Nordului.

Organizaţia Mondială a Sănătăţii (WHO) a propus o clasificare a pesticidelor pe baza dozei letale, redată în tabelul 2.5.

Există şi scări de toxicitate relativă, în care gradul de toxicitate ia valori cuprinse între 1-5 (1 înseamnă toxicitate minimă, iar 5 înseamnă toxicitate maximă).

Tabel 2.5

Clasificarea pesticidelor în funcţie de DL_{50}

Clasa	Periculozitatea	DL_{50} (mg/kg corp)			
		Oral		Cutanat	
		Solid	Lichid	Solid	Lichid
I_a	Extrem de periculoase	<5	<20	<10	<40
I_b	Foarte	5-50	20-200	10-100	40 - 400
II	Moderat de periculoase	50 - 500	200 - 2000	100-1000	400 - 4000
III	Puţin periculoase	>500	>2000	>1000	>4000

Unele pesticide periculoase ca: Aldrin, Dieldrin, Clordan, Hexaclorobenzen (HCB), Heptaclor, Lindan, Metoxiclor sunt interzise în

unele ţări şi se încearcă înlocuirea lor pe cât posibil cu produşi naturali. Ele fac obiectul Convenţiei de la Stockholm din mai 2001. Această convenţie conţine reglementări cu privire la folosirea şi producerea a 12 POP-uri.

Concentraţia totală pentru compuşii organici refractari se recomandă a fi de 1.0 ppb.

Conform cerinţelor ecotoxicologice menţionate în directiva EU 79/831, substanţele chimice sunt grupate pe trei nivele:

• Nivelul 0 - compuşi noi:

- Proprietăţi fizico-chimice (presiunea de vapori, solubilitatea în apă);

- Degradarea abiotică şi biotică (prin determinarea oxigenului biochimic dizolvat şi a oxigenului biochimic dizolvat / consumul de oxigen dizolvat);

- Toxicitatea acută pentru daphnia si peşti-testul de inhibiţie al creşterii algelor.

• Nivelul 1 - producţia peste 100 tone/an:

- studiul efectului în timp la *daphnia* (21 zile) şi peşti (14 zile);
- teste pe alte plante şi organisme (rame);
- teste de bioacumulare;
- studii de biodegradare în timp;
- teste adiţionale de acumulare, degradare şi transport;
- studii prelugite privind toxicitatea la peşti, incluzând reproducerca lor;

• Nivelul 2 - producţia peste 1000 tone/an studiul toxicităţii la păsări:

- alte teste bazate pe schimbările de mediu.

Pesticide biologice

În ultima perioadă se încearcă înlocuirea pesticidelor chimice de sinteză cu alternative naturale/biologice. Pesticidele biologice se bazează pe anumite microorganisme patogene, oferind o soluţie ecologică datorită specificităţii lor ridicate. Microorganismele patogene folosite ca biopesticide includ: fungi, bacterii, viruşi şi protozoare. Biopesticidele se pot utiliza cu succes şi în cazurile în care s-a dezvoltat o rezistenţă faţă de pesticidele chimice. Biopesticidele produc reziduuri netoxice şi nu sunt periculoase pentru insectele benefice, pentru om şi alte vieţuitoare.

Benzen, mono- şi diclorbenzen

Benzen şi toluen se obţin la prelucrarea ţiţeiului dar şi ca produşi secundari ai gazului natural. Se folosesc mult în industria chimică ca intermediari în producerea stirenului, fenolului, acetonei, ciclo-hexanului.

Toluenul se utilizează în mari cantităţi în industria plasticelor, vopselelor, detergenţilor şi a aditivilor pentru benzine. Datorită proprietăţilor toxice în ape se recomandă pentru benzen nivelul de 10 ppb.

Mono şi diclor benzenul sunt folosiţi ca solvenţi în sinteza unor insecticide, în sinteza fenolului şi ca intermediari pentru vopsele, deodoranţi, fluide dielectrice, insecticide etc. Proprietăţi ce privesc mediul sunt cele ale benzenului plus cele ale compuşilor organocloruraţi.

Fenoli şi clorfenoli

Fenolii ajung în apă în principal din industria petrochimică iar clorfenolii din folosirea în agricultură a pesticidelor clorofenolice. Clorofenoli mai apar în apă chiar în procesul de potabilizare în etapa de dezinfecţie cu clor în cazul apelor ce conţin în acel moment fenol. Din cauza gustului şi mirosului neplăcut, limita individuală pentru prezenţa fenolilor în apa potabilă este de 0,1 ppb.

Trihalometani

Dintre trihalometani ne referim la cloroform, $CHCl_3$, şi bromoform, $CHBr_3$, care apar ca poluanţi secundari în procesul de dezinfecţie a apei cu clor în cazul prezenţei în apă a materiei organice. Trihalometanii au efecte adverse asupra sănătăţii şi se recomandă ca valoarea limită pentru cloroform în apa potabilă să fie de 30 ppb.

Hidrocarburi petroliere (HP)

Petrolul este combustibilul cel mai important al societăţii noastre, dar şi sursa principală pentru produse ca: materiale sintetice plastice, uleiuri, lubrifiante, bitum etc. Petrolul reprezintă un pericol pentru mediu acvatic datorită scurgerilor în oceane din timpul transportului, scurgeri care se ridică la câteva milioane de tone/an. Oceanele au fost considerate multă vreme calea cea mai uşoară de diluare a reziduurilor industriale şi municipale. Datorită activităţii EPA din diferite ţări dezvoltate dar şi a organizaţiei Greepeace s-a interzis contaminarea apelor mărilor şi oceanelor cu reziduuri de orice fel.

Constituentul principal al petrolului îl reprezintă hidrocarburile (50-90%) formate din n-alcani, alcani ramificaţi, cicloalcani şi hidrocarburi aromatice (20%). O parte din hidrocarburile aromatice sunt din clasa HAP, benzopirenul fiind un compus preponderent. Alţi constituenţi sunt compuşii polari care conţin heteroatomi ca O, N, S. Există o varietate de compuşi ai sulfului precum: H_2S, R-SH, R-S-R şi derivaţi tiofenici, dintre aceştia menţionăm:

- etantiol: CH_3CH_2-SH;
- sulfura de dimetil: CH_3-S-CH_3;
- tiociclohexan;

- dibenzotiofen.

Dintre proprietăţile fizice ale petrolului pentru mediu sunt importante:

- densitatea < 1, ceea ce va face ca pata de petrol să plutească la suprafaţa apei întinzându-se pe suprafeţe mari (grosimea stratului de petrol pe apă este de 0,1 mm);
- solubilitatea;
- volatilitatea.

Petrolul formează cu apa emulsii: petrol/apă şi apă/petrol.

Gustul hidrocarburilor petroliere este foarte neplăcut pentru fiinţa umană. Toate componentele ţiţeiului au viteze diferite de biodegradare. Atât ţiţeiul cât şi produsul rafinat conţin o varietate de compuşi toxici. Compuşii cu masa moleculară mică, nu sunt foarte periculoşi pentru apă, deoarece se evaporă foarte repede. Compuşii cu masă moleculară mare (smoala) sunt puţin periculoşi. Cei mai periculoşi sunt compuşii cu masă moleculară medie cum ar fi motorina. Pentru apele portuare limita pentru hidrocarburile dizolvate nu trebuie sa depăşească 0,03 ppm.

Polimeri sintetici: materiale plastice, elastomeri şi fibre sintetice

Polimerul este o substanţă de consum cu masă moleculară mare. Cuvântul polimer derivă din cuvintele greceşti *poly* ce înseamnă mult şi *mer* ce înseamnă unitate (părţi), adică polimerul este format din mai multe părţi sau fragmente numite *monomeri* sau *unităţi monomerice*, legate unele de altele. După modul de legare a monomerilor, polimerii pot fi: liniari, ramificaţi, reticulari.

Polimerii pot fi *naturali* şi *sintetici*. Polimerii naturali sunt: cauciuc natural (polimerul izoprenului), mătasea, părul, polizaharidele (celuloza, amidon), polinuclecotide (ADN, ARN) etc. Cauciucul natural este polimerul izoprenului.

Primul polimer sintetic a fost obţinut acum mai bine de 100 de ani şi a fost pe bază de celuloză modificată. Majoritatea polimerilor sintetici de azi sunt de natură organică. Excepţie notabilă o constituie polimerii siliconici care au în compoziţie lanţuri formate din alternarea siliciului cu oxigen.

În societatea modernă polimerii sintetici se numără printre produşii chimici cei mai mult folosiţi în viaţa de toate zilele (textile, ţevi, caroserii, vopsele etc). Cantitatea materialelor plastice consumate este de milioane tone pe an depăşind în momentul de faţă cantitatea de oţel consumată. Industria automobilelor cât şi cea a materialelor pentru ambalaje, sunt exemple de pieţe în continuă creştere.

Cei mai comuni polimeri şi utilizările lor sunt redaţi în tabelul 2.6.

Tabel 2.6

Polimeri şi utilizările lor

Polimer	**Utilizări**
Polietilena	Ambalaj, izolator electric
Clorura de polivinil (PVC)	Cărţi de credit, mochete, pelerine de ploaie
Acetat de polivinil (PVA)	Vopsele latex
Cauciuc BUNA	Anvelope pentru automobile
Polimetilmetacrilat (Plexiglas, Lucite)	Echipamente de transport
Poliamide (Nylon)	Îmbrăcăminte

Elastomerii sunt polimeri cu proprietăţi elastice. Reprezentantul cel mai semnificativ este neoprenul, polimer sintetic a 2 cloro-1,3-butadienei, mai rezistent la solvenţii organici decât cauciucul natural.

Fibrele sunt polimeri care se pot dizolva sau topi şi se pot prelucra sub formă de fire sau filamente. Aceşti polimeri sunt poliamide liniare (tip Nylon) şi poliesteri (tip Terylen sau Dacron).

Termoplastele sunt polimeri care la încălzire se înmoaie şi deci pot fi modelaţi, iar la răcire păstrează forma. În această categorie intră polimeri ca polietilena (PE), polipropilena (PP), polimetacrilatul de metil (PMM), polistirenul (PS) şi teflonul.

Plasticele de tip termoset spre deosebire de termoplaste au structura reticulară şi deci nu topesc şi vor lua forma în timpul reticulării. Reticularea poate fi iniţiată de UV, căldură sau catalizator chimic. Aceşti polimeri sunt folosiţi la fabricarea vopselelor şi acoperirea diverselor suprafeţe.

Sunt folosite şi la confecţionarea obiectelor rezistente la temperaturi înalte, de exemplu pentru mânerele vaselor de bucătărie.

Caracteristici de mediu: Una din proprietăţile care face ca produsele din materiale plastice să fie utilizabile pe scară largă este rezistenţa lor la transformări şi degradări biotice şi abiotice. Această rezistenţă însă face ca după un timp de utilizare să devină o problemă serioasă pentru mediu atât în sensul depozitării ca reziduuri cât şi a distrugerii sau reciclării unora dintre tipurile de materiale plastice.

Proprietăţile fizice şi chimice ale polimerilor (punct de topire, reactivitate chimică, rezistenţă la solvenţi) depind de structura lor

moleculară, masa moleculară, monomerul din care provin şi din felul în care aceşti monomeri se leagă.

Polimerii de natură organică pot suferi unele transformări caracteristice compuşilor organici, cum ar fi combustia, biodegradarea, fotodegradarea şi reciclarea.

Combustia

La ardere polimerii organici produc mult fum şi uneori gaze toxice ca HCl, HCN, CO, HNO_3 şi un reziduu solid pe bază de carbon. De exemplu în urma combustiei PVC se degajă HCl.

Biodegradarea

Biodegradarea polimerilor sintetici implică ruperea polimerului, de către microorganisme sau organisme superioare folosind enzime drept catalizatori. Aceste procese sunt mult mai lente față de polimerii naturali ca amidonul sau proteinele.

Poliesterii alifatici sunt mai degradabili decât cei care conțin şi cicluri aromatice. Este cazul polimerilor folosiți în chirurgie, bazați pe acid poliglicolic sau a capsulelor de medicamente formate din poliester pe bază de policaprolactonă.

Termoplasticele formate din policaprolactonă se degradează complet în sol în timp de 12 luni. Se presupune că microorganismele din sol folosesc polimerul ca substanță de creştere şi îl transformă în CO_2 si H_2O.

PET (polietilentereftalat) se degradează mai greu decât omologul alifatic, aceasta din cauza rigidității mai mari a polimerului PET datorat prezenței ciclului benzenic din lanțul principal.

Polimerii din poliamide sunt mai greu biodegradabili datorită flexibilității mai reduse a grupării amidice față de gruparea esterică.

Plasticele ca PE, PP, PVC, PS, care conțin doar atomul de carbon în lanțul principal sunt forte rezistente la biodegradare, iar dacă $n>35$ biodegradarea nu are loc.

Este de subliniat un anume grad de biodegradare a cauciucului natural deşi în lanțul principal conține doar atomii de carbon.

Se caută în momentul de față modalități de obținere a polimerilor sintetici biodegradabili sau polimeri „verzi".

Fotodegradarea

Ca să fie supuşi fotodegradării, polimerii trebuie să conțină în structura lor grupări cromofore. Radiația solară cea mai scurtă (deci cea mai energică) care atinge solul este de 290 nm. Radiația care inițiază reacții de fotodegradare este cuprinsă între 290-450 nm şi în mod special între 290-320 nm. Pentru a suferi procesul de fotodegradare, plasticele

scoase din uz, trebuie să fie expuse radiaţiei solare, fenomen care nu se produce în gropile de gunoi.

Reciclarea

În principiu se pot recicla materiale pe bază de polimeri termoplastici adică PE şi PET. În ţările dezvoltate din materialele de uz casnic se reciclează 14% din PE şi 10% din PET. Aceste reciclări sunt posibile deoarece termoplastele se pot retopi şi remodela. Plasticele termoset nu pot fi reciclate prin topire, în schimb pot fi măcinate şi reutilizate în această formă.

2.6.9. Detergenţii şi detergenţa

Cutler consideră procesul de detergenţă ca „îndepărtarea murdăriei de pe un substrat imersat într-un mediu lichid, în general prin aplicarea unei forţe mecanice, în prezenţa unor substanţe chimice care micşorează forţele de adeziune dintre murdărie şi substrat". În orice proces de curăţire sunt prezente trei componente:

1) substratul (suprafaţa ce trebuie curăţită);

2) murdăria (componentele ce trebuie îndepărtate de pe substrat);

3) soluţia sau baia de spălare (lichidul care se aplică pe substrat pentru îndepărtarea murdăriei).

Detergent este termenul uzual pentru un produs complex folosit în procesul de detergenţa şi conţine alături de surfactant sau sufactanţi şi alte componente ca: agenţi de condiţionare (numiţi builder) şi aditivi de detergenţă.

Surfactanţii constituie grupul cel mai important de componente dintr-un detergent şi reprezintă clasa de agenţi superficiali activi sau agenţi activi de suprafaţă, incluzând agenţi de udare, de emulsionare şi componentele cu proprietăţi detergente.

Surfactanţii sunt substanţe cu molecula relativ mare compusă din două părţi: una nepolară (de regulă radical hidrocarbonat) insolubilă în apă şi în lichide polare, dar solubilă în lichide nepolare şi fiind *deci parte hidrofobă sau lipofilă* şi una polară, ionizabilă sau neionizabilă, solubilă în apă si lichide polare şi insolubilă în lichide nepolare şi deci *partea hidrofilă sau lipofobă.*

Surfactanţii pot fi ionici şi neionici. După natura ionilor formaţi pot fi cationici, anionici şi amfoteri.

Surfactanţii anionici în soluţie apoasă formează ioni organici încărcaţi negativi

Săpunurile (surfactant anionic) sunt sărurile de sodiu ale acizilor graşi ca de exemplu stearatul de sodiu $C_{17}H_{35}COONa$. Săpunurile

micşorează tensiunea superficială a apei şi permit o umectare mai bună. Principalul dezavantaj a lor este precipitarea cu ionii din apă şi anume cu ionii de calciu şi magneziu.

Pentru eliminarea acestui dezavantaj săpunul s-a înlocuit cu detergenţii sintetici care nu precipită cu calciu şi magneziu din apă.

Detergenţii sintetici au ca bază un agent superficial activ numit *surfactant* ce va micşora tensiunea superficială a apei şi alţi ingredienţi.

Până în 1960 surfactantul cel mai folosit a fost un benzenalchil sulfonat (ABS), un surfactant anionic cu structură ramificată.

Datorită faptului că ABS este greu biodegradabil acest tip de detergenţi au persistenţă mare în mediu şi s-a cerut înlocuirea lor cu un surfactant mai uşor biodegradabil. Acest surfactant este benzensulfonat liniar (LAS) cu lanţul neramificat.

Mai puţin utilizaţi în detergenţi sunt surfactanţii cationici ca de exemplu sărurile cuaternare de amoniu.

Surfactanţii neionici cei mai utilizaţi în detergenţi sunt produse polietoxilate: alcooli graşi polietoxilaţi, acizi graşi polietoxilaţi, alchilfenolii polietoxilaţi, aminele gras polietoxilate, amidele grase polietoxilate şi copolimeri bloc etilenoxid-propilenoxid.

Detergenţii pot fi după forma de prezentare: solizi şi lichizi sau mai precis detergenţi granule (sau praf), detergenţi bară, detergenţi tablete, detergenţi lichizi şi detergenţi gel.

Compoziţia tipică pentru detergenţi, prafuri sau paste folosite la curăţat este redată în tabelul 2.7.

Tabel 2.7

Compoziţie chimică pentru detergenţi, prafuri sau paste folosite la curăţat

Ingredient	%
Surfactant	**30-40**
Anionic	30
Neionic	5
Cationic	2
Agenţi de condiţionare	**35**
Polifosfaţi/zeoliţi	
Carbonat de sodiu/silicat de sodiu	
Perboratul de sodiu	
Policarboxilaţi	

Aditivi de detergenţă Enzime (proateze, amilaze, lipaze, celulaze) Agenţi de albire (agenţi chimici, albitori fotochimici, albitori optici) Polimeri pentru împiedicarea repunerii murdărieri Polimeri pentru inhibarea transferului de culoare	**10-20** 0-1.5 0-20
Auxiliari Antistatici Parfumuri şi coloranţi Antispumanţi	**5**

Detergenţii, ca produse folosite zilnic, intră în categoria de produse de volum mare (High Product Volume - HPV) care după utilizare sunt eliminaţi prin reţeaua de canalizare sau direct în mediu aproape netransformaţi.

În cazul detergenţilor se consideră atât efectele toxicologice (asupra omului şi altor vieţuitoare) cât şi efectele ecotoxicologice (asupra mediului) datorate surfactanţilor şi a unor agenţi de condiţionare: polifosfaţi, zeoliţi, enzime, perboraţii, albitori optici şi parfumuri.

Din compoziţia detergenţilor partea toxică pentru biote sunt surfactanţii iar partea care creează cele mai mari probleme de mediu sunt ingredienţii polifosfatici.

Detergenţii cu polifosfaţi s-au proliferat în perioada 1950-1960 când a apărut problema Marilor Lacuri din Canada legată de procesul de eutrofizare adică dezvoltarea exagerata a algelor pe bază de nutritiv fosfor. În momentul de faţă deşi există încă controverse legate de raportul efectelor pozitive ale fosfatului din detergenţi (complexarea calciului din ape şi deci micşorarea durităţii acesteia) şi efectele negative (după ce ajung apele reziduale neepurate sau prost epurate în apele naturale) se recomandă pentru unele tipuri de detergenţi micşorarea conţinutului în fosfor de la 5% la 2,2% pentru anul 2006, şi 0,5% pentru anul 2011.

Toxicitatea surfactanţilor pentru mamifere este scăzută şi efectul lor se compară cu cel al clorurii de sodiu (1000-10.000 mg/kg corp).

Zeoliţii pot substitui polifosfaţii şi în detergenţi se folosesc zeoliţi sintetici obţinuţi din nisip, clorură de sodiu şi bauxită şi au formula $Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}\cdot 27H_2O$. Ei reduc duritatea apei prin mecanism de schimb ionic şi anume schimb de ioni Na^+ cu Ca^{2+} din apă.

Zeoliții sunt substanțe „benigne" pentru mediu și sunt netoxice pentru mamifere și organisme acvatice. Fiind solide se depun ca sedimente în stațiile de epurare a apelor reziduale.

Și detergenții biodegradabili pot cauza probleme în rețeaua de ape naturale și ca atare s-a interzis evacuarea directă a apelor reziduale de la curătătorii. Ele trebuie colectate fie de companii cu licență pentru acest tip de ape, sau dirijate în stații de epurare a apelor reziduale.

În ultimul timp apar pe lângă detergenții verzi (biodegradabili) ca nonil fenol etoxilat în loc de alcool linear etoxilat și alternative ECO-compatibile (ECO-friendly) la agenții casnici de curățire. Acești agenți de curățire se pot obține din următoarele chimicale prezente în gospodăriile noastre prin diverse combinări în funcție de scopul urmărit: oțet, carbonat de sodiu (sodă), amidon din porumb, sare, borax, suc de lămâie, ulei de măsline, săpun lichid (nu detergent), praf de curățat fără clor. Ca agent oxidant se recomandă înlocuirea clorului cu clasica apa oxigenată. Clorul nereacționat este foarte periculos pentru mediu.

2.6.10. Policloro bifenili (PCB)

Policlorobifenili sunt contaminanți periculoși ai mediului. Au fost sintetizați prima dată în 1929 și după conștientizarea efectelor lor negative, producția industrială a fost sistată în SUA încă din 1970. Nu se cunosc surse naturale de PCB.

În mediu se apreciază că ar fi 400 milioane de tone PCB (30% din producția mondială). Din această cantitate 60% se găsește în hidrosferă, în principal în oceane și doar 1% în atmosferă iar restul în mediul terestru. O parte din PCB-uri din mediu rezultă ca produși secundari în procesele de combustie.

Proprietățile fizice ale acestor compuși de importanță pentru mediu sunt solubilitatea mică în apă (lipofilicitate mare), neimflamabilitatea, rezistența mare la oxidare și hidroliză. Toate acestea le fac persistente și favorizează acumularea lor în mediu.

PCB-urile sunt periculoase pentru sănătate, pot determina apariția unor efecte cronice, atacă ficatul și produc pete negre pe piele. Sursele mai importante de PCB în mediu sunt: evaporarea maselor plastice 45%; rezidii industriale 13%; incinerări 9%.

În general PCB-urile se regăsesc în mediu în următoarele concentrații: în aerul rural 0,05 mg/m^3; în aerul urban 5 ng/m^3; în solul de suprafață 50 $\mu g/kg$; apa 2 ng/l; lapte de mamă 10 $\mu g/l$; mamifere marine 5-50 mg/kg.

Datorită persistenţei PCB-urilor în mediu şi transportului pe distanţe mari în mediu, toţi oamenii din ţările industrializate au o anumită cantitate de PCB în sânge, ţesuturile grase sau în laptele mamar.

PCB-urile pot fi distruse prin combustie la 2400°F. Pentru distrugerea lor din solurile contaminate se foloseşte plasmă sau arc (10000°F) sau remediere prin proces bacterian (bio remediere).

EPA US consideră PCB-urile ca făcând parte din cele 10% substanţe considerate cele mai toxice pentru sănătatea umană. Primii care s-au confruntat cu toxicitatea PCB-urilor au fost japonezii şi taiwanezii prin consumul uleiurilor de orez contaminate (1960-1970), suferind de infecţii la plămâni, afectarea sistemului nervos şi o mai mare mortalitate datorită cancerului. Din 1985 a fost interzisă comercializarea şi folosirea PCB-urilor în UE.

2.6.11. Policlorodibenzodioxine (PCDD) şi policlorodibenzofurani (PCDF)

Prima dioxină a fost sintetizată în 1872, dar negăsindu-se nici o utilizare practică a rămas doar la faza de sinteză de laborator. S-a constatat apoi ca dioxinele ca şi clorobenzofuranii apar în mediu ca produşi secundari în industria de sinteză chimică (în special a compuşilor organici cloruraţi), în industria hârtiei, în procesele de incinerare a reziduurilor chimice şi menajere etc.

Prin înlocuirea tuturor hidrogenilor din ciclurile benzenice se pot forma 75 de compuşi diferiţi ai dibezodioxinei de la monocloro la octaclorodibenzo dioxine.

Tetraclorodibenzodioxina (TCDD) este un produs secundar în industria chimică care foloseşte compuşi organici cloruraţi ca de exemplu procesul de sinteză a acidului triclorofenoxiacetic. TCDD este cea mai toxică substanţă chimică sintetizată de om şi este asociată cu tetanus şi botulism. Dioxinele apar în mediu ca un amestec de mai mulţi congeneri şi este greu să se stabilească periculozitatea potenţială a acestui amestec. Se foloseşte pentru aceast factor toxic echivalent internaţional, care compară toxicitatea unui congener dat cu cea a TCDD.

$$I\text{-}TEF = EC_{50(TCDD)}/EC_{50(\text{congener de interes})}$$

Dacă I - TEF se înmulţeşte cu concentraţia congenerului, se obţine echivalentul toxic (TEQ) a 2,3,7,8 TCDD:

$$TEQ = I\text{-}TEF \times C_{\text{congener}}$$

În tabelul 2.8 sunt redate valorile TEF pentru 17 congeneri ai PCDD şi PCDF (7 PCDD şi 10 PCDF), în care s-au substituit atomii de hidrogen din poziţiile 2,3,7,8.

Tabelul 2.8

Valorile TEF pentru 17 congeneri ai PCDD şi PCDF

PCDD	TEF	PCDF	TEF
1	**2**	**3**	**4**
2,3,7,8 – TCDD	1	2,3,7,8 – TCDD	0.1
1,2,3,7,8 - P_eCDD	1	1,2,3,7,8 - P_eCDF	0.5
1,2,3,4,7,8 - H_xCDD	0.1	2,3,4,7,8 - P_eCDF	0.5
1,2,3,7,8,9 - H_xCDD	0.1	1,2,3,4,7,8 - H_XCDF	0.1
1,2,3,6,7,8, - H_xCDD	0.1	1,2,3,7,8,9, - H_XCDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8 – H_PCDD	0.01	1,2,3,6,7,8 - H_XCDF	0.1
OCDD	0.0001	2,3,4,6,7,8 - H_XCDF	0.1
		1,2,3,4,6,7,8 – H_PCDF	0.01
		1,2,3,4,7,8,9 – H_PCDF	0.01
		OCDF	0.0001

Dioxinele sunt în mediu şi datorită faptului că apar ca produşi secundari în procese de combustie. Au stabilitate chimică mare şi deci sunt poluanţi persistenţi în mediu. Solubilitatea mare în grăsimi şi solvenţii organici şi deci solubilitatea mică în apă, permite acomularea lor în lanţul trofic.

TCDD a fost denumită şi dioxină Seveso.

Policlorodibenzo furam (PCDF)

În timpul combustiei amestecului de PCB la temperaturi scăzute (sub 700°C) în prezenta oxigenului se mai formează şi policlorodibenzofurani.

PCB provoacă intoxicaţii cronice şi toxicitatea lor variază în funcţie de impurităţile prezente precum PCDD şi PCDF consideraţi produşi toxici şi cancerigeni.

Cazuri de intoxicare datorate PCB şi implicit a PCDD si PCDF s-au semnalat în Japonia încă din 1968 datorită consumului de ulei de orez contaminat, când s-au intoxicat mai mult de 1500 de persoane.

Dioxinele sunt liposolubile şi deci se vor acumula în lanţul trofic. Se estimează că peste 90% din expunerea umană la dioxine şi policlorobifenil este prin dietă (hrana). Animalele şi peştii preiau dioxinele şi PCB-urile prezente în hrana lor sau din sedimente şi sol, pe care le preiau o dată cu hrana. Aceşti compuşi ajung apoi în lapte, carne, peşti şi ouă, sursa principală de dioxine şi PCB-uri din hrană.

2.7. Reglementări privind evaluarea poluării apelor

Pragurile de alertă şi pragurile de intervenţie privind poluarea apelor se definesc în felul următor:

• *Pragurile de intervenţie* reprezintă depăşirile concentraţiilor maxime admise de poluanţi prevăzute de reglementările în vigoare după cum urmează:

- pentru apele de suprafaţă: SR 4706-88;
- pentru apele subterane; SR 1342-91
- pentru apele uzate evacuate în apele de suprafaţă: NTPA 001/91;
- pentru apele uzate evacuate în canalizările urbane : NTPA 002/91.

• *Pragurile de alertă* pentru concentraţiile de poluanţi în apele de suprafaţă sau subterane, precum şi evacuările de ape uzate, reprezintă 70% din pragurile de intervenţie ale aceloraşi poluanţi;

• Când concentraţiile de poluanţi în apele de suprafaţă sau subterane, precum şi evacuările de ape uzate, se situează sub nivelurile de alertă, nu este necesară stabilirea unor măsuri speciale de către autoritatea competentă.

• Când concentraţiile unuia sau mai multor poluanţi depăşesc pragurile de alertă, dar se situează sub pragul de intervenţie pentru apele de suprafaţă şi subterane, precum şi pentru evacuările de ape uzate, se consideră că există „impact potenţial asupra apelor". În aceste condiţii autorităţile competente pot dispune reducerea concentraţiilor de poluanţi în evacuările de ape uzate şi efectuarea unei monitorizări suplimentare a surselor identificate sau potenţiale de poluare.

• Când concentraţiile unuia sau mai multor poluanţi din apele de suprafaţă sau subterane sau din evacuările de ape uzate depăşesc pragul de intervenţie, se considera că există un „impact asupra apelor". Dacă poluarea provine dintr-o singură sursă autoritatea competentă va dispune reducerea concentraţiilor de poluanţi din evacuările de ape uzate de la acea sursă astfel încât să nu depăşească valorile pragului de intervenţie. Când poluarea provine din contribuţia mai multor surse şi/sau nu este posibilă identificarea imediată a principalei cauze a poluării, autoritatea competentă va dispune monitorizarea suplimentară, pentru a identifica contribuţia fiecărei surse la poluarea identificată şi efectele cumulative ale acestora. în funcţie de aceste rezultate autoritatea competentă poate stabili reducerea concentraţiilor de poluanţi în evacuările de ape uzate, la valori situate sub concentraţiile maxime admise, stabilite anterior prin actul de reglementare.

• Analiza concentraţiilor de poluanţi în apele de suprafaţă sau subterane, precum şi în evacuările de ape uzate se va executa prin laboratoare de specialitate care utilizează metodologii adecvate, în conformitate cu standardele şi reglementările în vigoare.

2.7.1. Reglementările privind condiţiile de calitate ale factorului de mediu apă

Pentru a asigura menţinerea calităţii resurselor de apă trebuie respectată calitatea efluenţilor deversaţi în acestea, constituiţi din apele uzate rezultate din diferite activităţi.

Reglementările în vigoare existente se referă la calitatea apelor uzate deversate direct în resursele de apă şi la apele uzate deversate în canalizările de ape uzate ale localităţilor.

Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în resursele de apă este „NTPA-001" - 1997. Normativul a fost aprobai prin ordinul nr. 730-1997 al Ministerului Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului, Ministerului Lucrărilor Publice şi Amenajării Teritoriale şi Ministerului Sănătăţii.

• În scopul protecţiei oricărei forme de poluare şi al refacerii calităţii apelor, evacuarea în resursele de apă a apelor uzate cu conţinut de substanţe poluante se poate face numai în condiţiile prevederilor Legii Apelor nr. 107/1996 şi cu respectarea normativului.

• Normativul menţionat are drept scop stabilirea condiţiilor de calitate a apelor uzate înainte de evacuarea acestora în resursele de apă, precum şi valorile limită admisibile ale principalilor indicatori de calitate ai acestor ape.

• Domeniul de aplicare a normativului cuprinde ape uzate de orice natură, cum ar fi: ape uzate menajere, industriale, agrozootehnice, de mină sau de zăcământ, evacuate prin sisteme amenajate, de incendiu, provenite din procese tehnologice proprii, precum şi ape uzate mixte şi care au fost sau nu epurate.

• Limitele de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în resursele de apă sunt prezentate în tabelul 2. . Valorile din tabel reprezintă limitele maxime admise.

• Restricţiile privind evacuarea apelor uzate în resursele de apă prevăd că acestea nu trebuie să conţină:

a) Substanţe poluante cu grad ridicat de toxicitate cum sunt:

- compuşi organohalogenaţi şi substanţe care pot forma asemenea compuşi în mediul acvatic;
- compuşi organofosforici;

- compuşi organostanici;
- substanţe cu proprietăţi cancerigene în mediu acvatic.
- compuşi organici ai mercurului;
- compuşi organosilicici şi substanţe care pot forma asemenea compuşi în mediul acvatic;
- uleiuri minerale persistente şi hidrocarburi de origine petrolieră persistente;
- deşeuri radioactive care se concentrează în mediu sau în organismele acvatice;
- substanţe sintetice persistente care pot rămâne în suspensie, decantare sau flotare, deranjând utilizarea apei.

b) Materii în suspensie, care ar putea produce depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă sau în cuvele lacurilor;

c) Substanţe care pot conduce la creşterea turbidităţii formarea spumei sau la schimbarea proprietăţilor organoleptice ale resurselor de apă faţă de starea naturală a acestora.

• Apele uzate provenind de la spitalele de boli infecţioase, sanatorii TBC, instituţii de pregătire a preparatelor biologice (seruri şi vaccinuri), de la unităţi zootehnice şi abatoare nu pot fi evacuate în resursele de apă fără a fi supuse în prealabil dezinfecţiei.

• Prevederile actului normativ menţionat se aplica şi la evacuarea apelor uzate în soluri permeabile sau în depresiuni cu scurgere asigurată natural.

2.7.2. Normativul „NTPA-002"/97 privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor

Dispoziţiile acestui act normativ se referă la calitatea apelor uzate provenite din activităţi sociale sau economice ce urmează a fi evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor. Normativul se referă la apele uzate evacuate direct în staţiile de epurare.

Normativul are ca scop stabilirea condiţiilor în care se acceptă evacuarea apelor uzate în canalizările publice ale localităţilor, astfel încât să se asigure protecţie şi funcţionarea normală a acestora, precum şi protejarea mediului de efectele descărcărilor de ape uzate.

Restricţiile privind evacuarea apelor uzate în reţelele de canalizare interzic prezenţa în apă a următoarelor substanţe:

- Materii în suspensie, a căror cantitate, mărime naturală constituie un factor activ de erodare a canalelor, provoacă depuneri sau stânjenesc curgerea normală.

- Substanţele cu agresivitate chimică asupra materialului din care sunt realizate reţelele de canalizare şi staţiile de epurarea apelor uzate din localităţi;

- Substanţe de orice natură care plutitoare sau dizolvate în stare coloidală sau de suspensie pot stânjeni exploatarea normală a canalelor şi staţiilor de epurare a apelor uzate sau care împreună cu aerul pot forma amestecuri explozive cum sunt: benzina, benzenul, eterul, cloroformul, acetilena, sulfura de carbon şi alţi solvenţi, dicloretilena şi alte hidrocarburi clorurate, apa sau nămolul din generatoarele de acetilena.

- Substanţe toxice sau nocive care sigure sau în amestec cu apa din canalizare pot pune în pericol personalul de exploatare a reţelelor de canalizare şi a staţiilor de epurare.

- Substanţe cu grad ridicat de periculozitate:

a) metale grele şi compuşii lor;

b) compuşi organici halogenaţi;

c) compuşi organici cu fosfor şi/sau staniu;

d) agenţi de protecţie a plantelor, pesticide, erbicide, insecticide, etc;

e) substanţe chimice toxice carcinogene, materiale mutagene (acrilonitril, benzpiren, benzantracen, hidrocarburi policiclice aromatice, cianuri şi altele);

f) substanţe radioactive, inclusiv reziduuri.

- Substanţe care degajă mirosuri neplăcute;

- Substanţe colorante;

- Substanţe inhibitoare ale procesului de epurare a apelor uzate sau de tratare a nămolului;

- Substanţe organice greu biodegradabile, în cantităţi care pot influenţa negativ procesul de epurare al treptei biologice.

• Apele uzate provenite de la unităţi medicale şi veterinare curative sau profilactice, întreprinderi de ecarisaj, etc. care produc contaminarea cu agenţi patogeni, pot fi evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor numai după dezinfecţie, sterilizare, conform legislaţiei sanitare în vigoare.

• Principalii indicatori de calitate pe care trebuie să îi îndeplinească apa uzată deversată în reţelele de canalizare ale localităţilor sunt prevăzute în tabelul 2.9. Aceste valori reprezintă limitele maxime admisibile.

Tabel 2.9

Limitele de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în resursele de apă

Nr. crt.	Indicator de calitate	U.M.	Limite maxime admisibile	Metoda de analiză
1	Temperatura	°C	30	
2	pH pentru Dunăre		6,5-8,5 6,5-9,0	SR 8619/3-90
3	Materii totale în suspensie (MTS)	mg/dm^3	60,0	SR 6953-81
4	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5)	mg/dm^3	20,0	SR 6560-82
5	Consumul chimic de oxigen, metoda cu permanganat de potasiu (CCO-Mn)	mg/dm^3	40,0	SR 9887-74
6	Consumul chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr)	mg/dm^3	70,0	SR 6954-82
7	Azot amoniacal (NH_4^+)	mg/dm^3	2,0	SR 8683-70
8	Azot total (N)	mg/dm^3	10,0	SR 7312-83
9	Azotaţi (NO_3^-)	mg/dm^3	25,0	SR 8900/1-71
10	Azotiţi(NO_2^-)	mg/dm^3	1,0	SR 8900/2-71
11	Sulfuri şi hidrogen sulfurat (H_2S)	mg/dm^3	0,1	SR 7510/66
12	Sulfiţi (SO_3^{2-})	mg/dm^3	1,0	SR 7661/89
13	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (C_6H_5OH)	mg/dm^3	0,05	SR 7167/92
14	Substanţe extractibile cu eter de petrol	mg/dm^3	5,0	SR 7587/66
15	Produse petroliere	mg/dm^3	1,0	SR 7877/87
16	Fosfaţi (PO_4^{3-})	mg/dm^3	4,0	SR 10064/75
17	Fosfor total (P)	mg/dm^3	1.0	SR 10064/75
18	Detergenţi anionici biodegradabili	mg/dm^3	0,5	SR 7576/66
19***	Arsen	mg/dm^3	0,05	SR 7885/67
20	Aluminiu (Al^{+3})	mg/dm^3	8,0	SR 9411/83
21	Calciu (Ca^{2+})	mg/dm^3	300	SR 3662/90
22***	Plumb (Pb^{2+})	mg/dm^3	0,2	SR 8637/79
23***	Cadmiu (Cd^{+2})	mg/dm^3	0,1	SR 7852/80
24***	Cromtrivalent (Cr^{+3})	mg/dm^3	1,0	SR 7884/91
25***	Crom hexavalent (Cr^{+6})	mg/dm^3	0,1	SR 7884/91
26	Fier total ionic (Fe^{2+} şi Fe^{3+})	mg/dm^3	5,0	SR 8635/70
27***	Cupru (Cu^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 7795/80
28***	Nichel (Ni^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 7987/67
29***	Zinc (Zn^{2+})	mg/dm^3	0,5	SR 8314/87
30***	Mercur (Hg^{2+})	mg/dm^3	0,005	SR 8014/79

31	Argint (Ar^{+})	mg/dm^3	0,1	SR 8190/68
32	Fluoruri (F^{-})	mg/dm^3	0,5	SR 8910/71
33	Molibden (Mo^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 11422/84
34	Seleniu (Se^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 12663/88
35	Mangan (Mn^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 8662/70
36	Magneziu (Mg^{2+})	mg/dm^3	100,0	SR 6674/77
37	Cobalt (Co^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 8288/69
38	Cianuri (CN^{-})	mg/dm^3	0,05	SR 7685/79
39	Clor liber (Cl_2)	mg/dm^3	0,05	SR 6364/78
40	Cloruri (Cl^{-})	mg/dm^3	500	SR 8663/70
41	Reziduu filtrant la 105°C	mg/dm^3	2 000	SR 9187/84
42	Bacterii coliforme totale	$nr/100\ cm^3$	1 mil.	SR 3001/91
43	Bacterii coliforme fecale	$nr/100\ cm^3$	10 000	SR 3001/91
44	Streptococi fecali	$nr/100\ cm^3$	5 000	SR 3001/91
45	Salmonella	$nr/100\ cm^3$	absent	SR 3001/91

* Prin primirea apelor uzate, temperatura resursei de apă nu va creşte cu mai mult de 2-5°C sau nu va depăşi 30°C

** Suprafaţa resursei de apă în care se evacuează apele uzate să nu prezinte irizaţii

*** Suma ionilor metalelor grele nu trebuie să depăşească concentraţia de 1 mg/dm^3, individuale fiind cele prevăzute în tabel. În situaţia în care, în localităţile ce nu au staţie de epurare, apa din reţelele de distribuţie a apei potabile conţine zinc în concentraţie mai mare de 0,5 mg/dm^3, această valoare se va accepta şi la evacuarea apelor uzate în cursurile de apă.

Tabel 2.10

Limitele de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor

Nr. crt.	Indicator de calitate	U.M.	Limite maxime admisibile	Metoda de analiză
1	Temperatura	^0C	30	
2	pH		6,5-8,5	SR 8619/3-90
3	Materii totale în suspensie (MTS)	mg/dm^3	300	SR 6953-81
4	Consum biochimic de oxigen la 5 zile (CBO_5)	mg/dm^3	300	SR 6560-82
5	Consumul chimic de oxigen, metoda cu bicromat de potasiu (CCO-Cr*)	mg/dm^3	500	SR ISO 6060-96
6	Azot amoniacal (NH_4^{+})	mg/dm^3	30	SR 8683-70
7	Fosfor total (P)	mg/dm^3	5,0	SR 10064/75

8	Cianuri (CN^-)	mg/dm^3	0,5	SR 7685/79
9	Sulfuri şi hidrogen sulfurat (H_2S)	mg/dm^3	0,5	SR 7510/66
10	Sulfiţi(SO_3^{2-})	mg/dm^3	10	SR 7661/89
11	Sulfaţi (SO_4^{2-})	mg/dm^3	400	SR 8601/70
12	Fenoli antrenabili cu vapori de apă (C_6H_5OH)	mg/dm^3	30	SR 7167/92
13	Substanţe extractibile cu eter de petrol	mg/dm^3	20	SR 7587/66
14	Detergenţi anionici biodegradabili	mg/dm^3	30	SR ISO 7875/96
15	Plumb (Pb^{+2})	mg/dm^3	0,5	SR 8637/79
16	Cadmiu (Cd^{+2})	mg/dm^3	0,1	SR ISO 5961/93
17	Crom trivalent (Cr^{+3})	mg/dm^3	1,0	SR 7884/91
18	Crom hexavalent (Cr^{+6})	mg/dm^3	0,1	SR 7884/91
19	Cupru (Cu^{2+})	mg/dm^3	0,1	SR 7795/80
20	Nichel (Ni^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 7987/67
21	Zinc (Zn^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 8314/87
22	Mangan (Mn^{2+})	mg/dm^3	1,0	SR 8662/70
23	Clor liber (Cl_2)	mg/dm^3	0,05	SR 6364/78

* Valoarea concentraţiei CCO-Cr este condiţionată de respectarea raportului CBO_5/CCO mai mare sau egal cu 4,0. Pentru verificarea acestei condiţii, vor putea fi utilizate şi rezultatele determinării consumului chimic de oxigen, prin metoda cu permanganat de potasiu, urmărind cunoaşterea raportului CCO-Mn/CCO-Cr, caracteristic apelor uzate.

** Pentru localităţile a căror apă de alimentare din reţeaua de distribuţie conţine zinc în concentraţie mai mare de 1mg/dm^3, se va accepta aceeaşi valoare şi la evacuare.

Standardul primar pentru apa potabilă fixează concentraţiile maxim admise pentru toate tipurile de contaminanţi ai apei, luând în considerare efectele lor asupra sănătăţii umane. În tabelul 2.11 redăm lista contaminanţilor stabilită de EPA US, pentru apa potabilă, considerând că este unul dintre cele mai pretenţioase standarde la ora actuală.

Tabel 2.11

Lista contaminanţilor pentru apa potabilă (EPA US)

Contaminant	MCLG (mg/l) (ppm)	MCL sau TT (mg/l) (ppm)	Surse ale contaminanţilor din apa de băut
Microorganisme			
Cryptosporidium	Zero	TT[3]	Reziduuri fecale umane şi animale
Giardia lamblia	Zero	TT[3]	Reziduuri fecale umane şi animale
HPC	n/a	TT[3]	HPC sunt un indicator al prezenţei unor culturi de bacterii din mediu

Legionella	zero	TT[3]	Se află în mod natural în apă, se înmulţesc în sistemele de încălzire
Coliformi totali (coliformi fecali şi E. Coli)	zero	5.0%[4]	Coliformii se regăsesc în mod natural în mediu; coliformii fecali şi E. coli provin exclusiv din materiile fecale umane şi animale
Turbiditate	n/a	TT[3]	Particule de sol
Viruşi	zero	TT[3]	Materii fecale umane şi animaliere
Produşi secundari de dezinfecţie			
Bromuri	zero	0.010	Produşi secundari ai procesului de dezinfecţie a apei de băut
Cloruri	0.8	1.0	Produşi secundari ai procesului de dezinfecţie a apei de băut
Acizi haloacetici (HAA5)	n/a[6]	0.060	Produşi secundari ai procesului de dezinfectie a apei de băut
Trihalometani totali (TTHMs)	nimic[7]	0.10	Produşi secundari ai procesului de dezinfecţie a apei de băut
	n/a[6]	0.080	
Dezinfectanţi			
Cloramine (sau sub formă de Cl_2)	MRLG =4[1]	MRDL = 4.0[1]	Aditivi folosiţi pentru controlul materiei microbiene din apă
Clor (Cl_2)	MRLG = 4[1]	MRDL = 4.0[1]	Aditivi folosiţi pentru controlul materiei microbiene din apă
Dioxid de clor (ClO_2)	MRLG =0.8[1]	MRDL = 0.8[1]	Aditivi folosiţi pentru controlul materiei microbiene din apă
Produşi chimici anorganici			
Stibiu	0.006	0.006	Descărcări provenite de la rafinăriile petroliere; stingător de incendii; materiale ceramice, electronice, aparate de sudură.
Arsen	0[7]	0.010	Eroziuni ale zăcămintelor naturale, pierderi apărute în procesul de fabricare a sticlei şi produselor electronice
Azbest (fibre >10μm)	7 milioane fibre/l	7 MFL	Cimentul pe bază de azbest din bazinele de apă; eroziunea zăcămintelor naturale
Bariu	2	2	Aruncarea reziduurilor provenite prin foraj, reziduuri provenite de la prelucrarea metalelor; eroziunea zăcămintelor naturale

Beriliu	0.004	0.004	Reziduuri provenite de la prelucrarea metalelor şi fabricilor cu cuptoare cu cărbuni; pierderi ale industriilor electrice, aerospaţiale şi apărării.
Cadmiu	0.005	0.005	Coroziunea şi galvanizarea ţevilor, eroziunea zăcămintelor naturale, reziduuri provenite de la prelucrarea metalelor, scurgeri din baterii si vopsele
Crom (total)	0.1	0.1	Mori din oţel, eroziunea zăcămin-telor naturale
Cupru	1.3	TT[8] Nivelul de acţiune= 1.3	Coroziunea ţevilor din plumb, eroziunea zăcămintelor naturale
Cianuri (cianuri libere)	0.2	0.2	Reziduuri ale industriei de pre-lucrare a metalelor şi otelurilor, dar şi a materialelor plastice 4.0 şi a îngrăşămintelor
Fluoruri	4.0	4.0	Aditivi introduşi în apă în scopul intăririi danturii, eroziunea zăcămintelor naturale, reziduuri ale fabricilor de prelucrare a îngrăşămintelor şi a aluminiului
Plumb	zero	TT[8] Nivelul de acţiune =0.015	Coroziunea ţevilor din plumb, eroziunea zăcămintelor naturale
Mercur (anorganic)	0.002	0.002	Eroziunea zăcămintelor naturale, reziduuri ale fabricilor şi rafinăriilor, emisii în cazul lubrifianţilor
Azotat (măsurat ca azot)	10	10	Manevrarea substanţelor fertilizante, sistemul de canalizare, eroziunea zăcămintelor naturale
Azotit (măsurat ca azot)	1	1	Manevrarea substanţelor fertilizante, sistemul de canalizare, eroziunea zăcămintelor naturale
Seleniu	0.05	0.05	Rafinării petroliere, eroziunea zăcămintelor naturale, minerit
Taliu	0.0005	0.002	Fabrici electronice, de sticlă şi medicamente
Produşi chimici organici			
Acrilamida	zero	TT[9]	Tratarea apelor reziduale
Alaclor	zero	0.002	Folosirea erbicidelor

Atrazina	0.003	0.003	Folosirea erbicidelor
Benzen	zero	0.005	Reziduuri industriale, emisii în cazul rezervoarelor de stocare a gazelor
Benzo(a)piren (PAHs)	zero	0.0002	Scurgeri la nivelul rezervoarelor de apă dar și al sistemelor de distribuție
Carbofuran	0.04	0.04	Reziduuri ale erbicidelor interziși folosiți pentru orez și lucernă
Tetraclorura de carbon	zero	0.005	Descărări din industria chimică și alte activități industriale
Clordan	zero	0.002	Reziduuri ale erbicidelor interzise
Clorobenzen	0.1	0.1	Fabrici chimice și chimico-agricole
2,4-D	0.07	0.07	Folosirea erbicidelor
Dalapon	0.2	0.2	Folosirea erbicidelor
l,2-dibromo-3-cloropropan(DBC)	zero	0.0002	Industria chimică
o-diclorobenzen	0.6	0.6	Industria chimică
p-diclorobenzen	0.075	0.075	Industria chimică
1,2-dicloroetan	zero	0.005	Industria chimică
1,1-dicloroetilena	0.007	0.007	Industria chimică
cis-1,2-dicloretilena	0.07	0.07	Industria chimică
trans-1,2-dicloretilena	0.1	0.1	Industria chimica și de medicamente
Diclorometan	zero	0.005	Industria chimică
1,2-dicloropropan	zero	0.005	Industria chimică
Di(2-etilhexil)	0.4	0.4	Industria chimică și a cauciucului
Di(2-etilhexil)ftalat	zero	0.006	Folosirea erbicidelor pentru boabele de soia și legume
Dinoseb	0.007	0.007	Incinerarera reziduurilor și alte procese de combustie, industria chimică
Dioxina (2,3,7,8-TCDD)	zero	0.00000003	Folosirea erbicidelor
Diquat	0.02	0.02	Folosirea erbicidelor
Endotal	0.1	0.1	Reziduuri ale erbicidelor interzise
Endrin	0.002	0.002	Reziduuri ale erbicidelor interzise
Epiclorohidrin	zero	TT[9]	Industria chimică, substanțe chimice folosite la îndepărtarea impurităților din apa
Etilbenzen	0.7	0.7	Rafinării petroliere
Dibromura de etilen (CHBr)	zero	0.00005	Rafinării petroliere
Glyfozat	0.7	0.7	Folosirea erbicidelor
Heptaclor	zero	0.0004	Reziduuri ale erbicidelor interzise

Heptaclor epoxid	zero	0.0002	Descompunerea heptaclorului
Hexaclorobenzen	zero	0.001	Scurgeri de la rafinării şi fabrici chimice.
Hexaclorociclopent adiena	0.05	0.05	Industria chimică
Lindan	0.0002	0.0002	Folosirea insecticidelor pentru vite, mobilier vechi si grădini
Metoxiclor	0.04	0.04	Folosirea insecticidelor pentru fructe, legume, lucernă
Oxamil (Vydate)	0.2	0.2	Folosirea insecticidelor pentru mere, cartofi si roşii
Policlorobifenili (PCB)	zero	0.0005	Scurgerile de la rampele de depozitare de deşeuri sau a compuşilor chimici reziduali
Pentaclorofenol	zero	0.001	Fabricile de conservare a lemnului
Picloram	0.5	0.5	Folosirea erbicidelor
Simazina	0.004	0.004	Folosirea erbicidelor
Stiren	0.1	0.1	Fabrica de cauciuc si materiale plastice
Tetracloroetilena	zero	0.005	Agenţi de curăţare sub formă de pulbere
Toluen	1	1	Fabrici petroliere
Toxafen	zero	0.003	Folosirea insecticidelor pentru viţe şi bumbac
2,4,5-TP (Silvex)	0.05	0.05	Reziduuri ale erbicidelor interzise
1,2,4-triclorbenzen	0.07	0.07	Fabrici textile
1,1,1-tricloretan	0.20	0.2	Prelucrarea metalelor
1,1,2-tricloretan	0.003	0.005	Industria chimică
Tricloretilena	zero	0.005	Prelucrarea metalelor
Clorura de vinil	zero	0.002	Ţevi PVC, fabrici de materiale plastice
Xilen (total)	10	10	Industria petrolieră si chimică
Radio nuclizi			
Particule α	Nimic[7] Zero	15 picocuri/litru (pCi/L)	Eroziunea zăcămintelor naturale ale unor minerale care sunt radioactive şi pot emite radiaţii α
Particule β şi emiţători de fotoni	nimic[7] zero	4 milliremi/an	Depozite naturale si artificiale de unele minerale radioactive care emit fotoni si radiaţii (3
Radiu 226 şi radiu 228 (combinat)	nimic[7] zero	5 pCi/L	Eroziunea zăcămintelor naturale

Uraniu	zero	30μg/L	Eroziunea zăcămintelor naturale

*MCL - concentrația maxim admisă
*MCLG - concentrația maxim admisă prevăzută în viitor (MCLG ≤ MCL)

Standardul secundar pentru apa potabilă este un ghid neobligatoriu care reglementează contaminanții care pot cauza efecte cosmetice (deeolorarea pielii sau a dinților) sau efecte estetice (gust, miros, culoare). Este la latitudinea statelor lumii să le adopte sau nu standarde obligatorii. Unul din standardele secundare (cel emis de EPA US) este redat în tabelul 2.12:

Tabel 2.12

Standardul secundar al apei potabile (EPA US)

Contaminant	Standard secundar
Culoare	15 (unități de culoare)
Miros	limita minimă (3)
pH	6.5 - 8.5
Corozivitate	necorozivă
Clor	250 mg/l
Fluor	2 mg/l
Agenți de spumare	0.5 mg/l
Fier	0.3 mg/l
Mangan	0.05 mg/l
Aluminiu	0.05 – 0.2 mg/l
Cupru	1 mg/l
Argint	0.1 mg/l
Sulfat	250 mg/l
Solide total dizolvate	500 mg/l
Zinc	5 mg/l

Apele de suprafață pot fi clasificate in cinci clase de calitate în funcție de valorile limită admisibile ale indicatorilor de calitate redați în tabelul 2.13:

Tabel 2.13

Valori limită admisibile pentru clasificarea calităţii apelor de suprafaţă în raport cu indicatorii generali

A. Determinări fizico-chimice în apă

Nr.	Indicatorul de calitate	Unitate de măsură	Clasa de calitate				
			I	II	III	IV	V
A.1. Indicatori fizici							
1	Temperatura	°C	Nu se normează				
2	pH		6.5-8.5				
A.2. Regimul oxigenului							
1	Oxigen dizolvat	mg O_2/l	7	6	4	3	<3
2	CBO_5	mg O_2/l	3	5	10	25	>25
3	CCO-Mn	mg O_2/l	5	10	20	50	>50
4	CCO-Cr	mg O_2/l	10	25	50	125	>125
A. 3. Nutrienti							
1	Amoniu (NH_3)	mg N/l	0.2	0.5	1	3	>3
2	Azotiti (N-NO_2)	mg N/l	0.01	0.06	0.12	0.3	>0.3
3	Azotaţi (N-NO_3)	mg N/l	1	5	10	20	>20
4	Azot total (N)	mg N/l	1.5	5	10	20	>20
5	Ortofosfati (P-PO_4)	mg P/l	0.05	0.1	0.2	0.5	>0.5
6	Fosfor total (P)	mg P/l	0.1	0.2	0.4	1	>1
7	Clorofila "a"	μg/l	25	50	100	250	>250
A.4. Ioni generali, salinitate							
1	Reziduu filtrabil uscat la 105°C	mg/l	500	750	1000	1300	>1300
2	Cloruri (Cl)	mg/l	50	100	250	300	>300
3	Sulfaţi (SO_4)	mg/l	80	150	250	300	>300
4	Calciu (Ca)	mg/l	75	150	200	300	>300
5	Magneziu (Mg)	mg/l	25	50	100	200	>200
6	Sodiu (Na)	mg/l	25	50	100	200	>200

7	Fier total (Fe)	mg/l	0.2	0.5	0.7	1	>1
8	Mn total	mg/l	0.05	0.1	0.3	0.5	>0.5
9	Bariu (Ba)	mg/l	0.5	1	3	5	>5
A.5. Metale							
A.5.1.Metale-fracţiune dizolvată							
1	Crom total(Cr^{3+}+Cr^{6+})	µg/l	1	2	4	10	>10
2	Cupru (Cu)	µg/l	1	2	4	8	>8
3	Zinc (Zn)	µg/l	3	5	10	25	>25
4	Arsen (As)	µg/l	0.5	1	2	5	>5
5	Argint (Ag)	µg/l	0	1	2	5	>5
6	Molibden (Mo)	µg/l	2.5	5	10	25	>25
7	Seleniu (Se)	µg/l	0.5	1	2	5	>5
8	Cobalt (Co)	µg/l	0.5	1	2	5	>5
A.5.1.Metale-concentraţie totală							
1	Crom total (Cr^{3+}+Cr^{6+})	µg/l	25	50	100	200	>200
2	Cupru (Cu)	µg/l	5	10	50	100	>100
3	Zinc (Zn)	µg/l	50	100	200	300	>300
4	Arsen (As)	µg/l	10	20	50	100	>100
5	Argint (Ag)	µg/l	0	10	20	50	>50
6	Molibden (Mo)	µg/l	25	50	100	250	>250
7	Seleniu (Se)	µg/l	5	10	20	50	>50
8	Cobalt (Co)	µg/l	10	20	50	100	100
A.6. Substanţe toxice (anorganice şi organice)							
	Cianuri	µg/l	10	20	50	100	>100
1	Hidrogen sulfurat + sulfuri	µg/l	0	0	0	100	>100
2	Fenoli totali (index fenolic)	µg/l	2	5	10	20	>20
3	Detergenţi anionici activi	µg/l	100	200	300	500	>500
4	AOX	µg/l	10	50	100	250	>250
5	Hidrocarburi petroliere	µg/l	25	50	100	250	>250

B. Analize biologice

Nr.	Indicatorul	Cl.I	Cl.II	Cl.III	Cl.1V	Cl.V
1	Index saprobic MZB	1.5	1.8	3.2	3.5	>3.5

C.Analize microbiologice

Nr.	Indicatorul	U/M	Cl.I	Cl.II	Cl.III	Cl.IV	Cl.V
1	Coliformi totali	Nr. pr/100 ml	100	1000	10000	100000	>100000
2	Coliformi fecali	Nr. pr/100 ml	20	100	1000	10000	>10000
3	Streptococi fecali	Nr. pr/100 ml	20	100	1000	1000	>10000

D. Indicatori pentru procesul de eutrofizare - lacuri naturale şi de acumulare

Nr.	Indicatorul	U/M	Ultraoligotrof	Oligotrof	Mezotrof	Eutrof	Hipertrof
1	Fostor total (P)	mg P/l	0.005	0.01	0.03	0.1	>0.1
2	Azot mineral total (N)	mg N/l	0.2	0.4	0.65	1.5	>1.5
3	Biomasa fi toplanc tonic a[1]	mg/l	1	3	5	10	>10
4	Clorofila "a"	mg/m^3	1	2.5	8	25	>25
5	Saturația oxigenului dizolvat	%	>70		10-70	<10	

[1] Valoarea maximă în zona fotică

Pentru obiectivele de calitate a apelor de suprafață în raport cu substanțele prioritare/prioritare periculoase precum şi sedimentelor din apa, concentrațiile limită sunt redate în tabelul 2.14.

Tabelul 2.14

Concentraţii limită

A. Substanţe prioritare/prioritare periculoase

Nr.	Indicatorul	Unitatea de măsură	Concentraţie limita[1]
A. 1. Metale			
1	Cadmiu şi compuşi	μg/l	0.7
2	Mercur şi compuşi	μg/l	0.04
3	Nichel şi compuşi	μg/l	1.8
4	Plumb şi compuşi*)	μg/l	3.4
A.2. Solvenţi organici cloruraţi			
1	1,2,3 – Triclorbenzen	μg/l	8
2	1,2,4 – Triclorbenzen	μg/l	4
3	1,3,5 – Triclorbenzen	μg/l i	20
4	Benzen		10
5	1,2 – Dicloretan	μg/l	2
6	Diclormetan	μg/l	10
7	Hexaclorbenzen	μg/l	0.01
8	Pentaclorbenzen	μg/l	1
9	Tetracloretan	μg/l	10
10	Tetraclormetan	μg/l	12
11	Tricloretan	μg/l	10
12	Triclormetan	μg/l	7
A.3. Hidrocarburi aromatice polinucleare			
1	Benz-a-piren	μg/l	0.01
2	Benz-b-fluorantren	μg/l	
3	Benz-g,h,i-perilen	μg/l	
4	Benz-k-fluoranten	μg/l	
5	Fluoranten	μg/l	0.025
6	Indeno-1,2,3-cd-piren	μg/l	0.025
7	PAH total (suma de 6)	μg/l	0.1
8	Antracen*)	μg/l	0.01
9	Naftalina*)	μg/l	1
A.4. Hidrocarburi clorurate			
1	Cloralcani C10-C13	μg/l	0.05

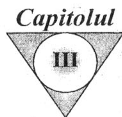
2	Hexaclorbutadiena	μg/l	0.5
	A.5. Bifenil policlorurați		
1	PCB 28	μg/l	
2	PCB 52		
3	PCB 101	μg/l	
4	PCB 118	μg/l	
5	PCB 138	μg/l	
6	PCB 153	μg/l	
7	PCB 180	μg/l	
8	PCB (28,52,101,118,138,153, 180)	μg/l	
	A.6. Pesticide		
	A.6.1. Pesticide organoclorurate		
1	DDD	μg/l	
2	DDE	μg/l	
3	DDT-4,4'	μg/l	0.01
4	DDT (suma de 3)	μg/l	0.025
5	Aldrin	μg/l	0.001
6	Dieldrin	μg/l	0.001
7	Endrin	μg/l	0.005
8	Isodrin	μg/l	0.005
9	Alaclor	μg/l	0.035
10	Endosulfan (α)*)	μg/l	0.005
11	Hexaclorcilohexan (γ)	μg/l	0.3
	A.6.2. Pesticide organofosforice		
1	Clorfenvinfos	μg/l	0.002
8	Clorpirifos*)	μg/l	0.0005
	A.6.3. Pesticide ureice		
1	Diuron		0.05
2	Isoproturon	μg/l	0.3
	A.6.4. Pesticide triazinice		
1	Atrazin	μg/l	0.3
2	Simazin	μg/l	0.1
	A.6.5. Alte pesticide		
1	Trifluralin*)	μg/l	0.003

A.7. Fenoli			
1	Nonil-fenoli	µg/l	0.3
2	Octil-fenoli[*)]		0.01
3	Pentaclorfenol[*)]	µg/l	0.18
A.7. Alte substanţe			
1	Compuşi tributilistanici	µg/l	0.001
2	Difenileteri bromuraţi	µg/l	0.35
3	2-etilhexil-diftalat[*)]	µg/l	0.8

[1]conform cerinţelor obiectivului de calitate

B. Determinări fizico-chimice la sedimente - fracţiunea < 63 µm

Nr.	Indicatorul	Unitatea de măsură	Concentraţie limită
B.l. Metale			
1	Arsen (As)	mg/kg	17
2	Cadmiu (Cd)	mg/kg	3.5
3	Crom total (Cr^{3+}+Cr^{6+})	mg/kg	90
4	Cupru (Cu)	mg/kg	200
5	Plumb (Pb)	mg/kg	90
6	Mercur (Hg)	mg/kg	0.5
7	Zinc (Zn)	mg/kg	300
B.2. Hidrocarburi aromatice polinucleare			
1	Benz-a-piren	mg/kg	750
B.3. Bifenil policloruraţi			
1	PCB 28	mg/kg	
2	PCB 52	mg/kg	
3	PCB 101	mg/kg	
4	PCB 118	mg/kg	
5	PCB 138	mg/kg	
6	PCB 153	mg/kg	
7	PCBI80	mg/kg	
8	PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153, 180)	mg/kg	280
B.4. Pesticide organoclorurate			
10	Hexaclorciclohexan (r)	mg/kg	1.4



SURSE DE POLUARE ȘI POLUANȚI AI SOLULUI

3. Noțiuni privind poluarea solului

Solul este definit ca un corp natural tridimensional situat la suprafața uscatului, cu proprietăți și funcții specifice produs în timpuri geologice prin acțiunea factorilor climatici și biotici asupra rocilor de la suprafața uscatului condiționați de relief și uneori de apa freatică, la care se adaugă tot mai mult și mai intensiv acțiunea omului.

Conform Consiliului Europei, 1990: "Solul reprezintă o parte integrantă a ecosistemelor planetei și este situat la interfața dintre suprafața pământului și structura de rocă. Este subdivizat în straturi orizontale succesive, cu caracteristici fizice, chimice și biologice specifice și are funcții diferite. Din punct de vedere al istoriei utilizării solului și din punct de vedere ecologic conceptul de sol cuprinde de asemenea roci sedimentare poroase și alte materiale permeabile împreună cu apa pe care o conțin și rezervele de apă subterane".

Solul constituie o sursă vitală pentru omenire și trebuie neapărat conservat. Orice modificare a parametrilor săi, cum ar fi creșterea acidității lui se repercutează asupra tuturor funcțiilor sale, creând așa zisul multi-impact care conduce implicit la necesitatea unor sisteme de protecție primară și secundară conform figurii 3.1 (Agenția Europenă a Mediului 1999).

Cu toate că termenul „poluare a solurilor" s-a impus, mai ales în ultimele decenii, în special după Conferința Mondială a Națiunilor Unite cu privire la mediul uman (Stockolm, 1972) fenomenele și procesele specifice sunt foarte vechi, ele fiind determinate de multiple activități umane desfășurate de-a lungul etapelor de dezvoltare a civilizației începând cu apariția agriculturii și culminând cu etapele industrializării și urbanizării din ultimul secol. Un lucru este sigur, că poluarea solului, ca și a mediului înconjurător în ansamblu, a crescut odată cu populația.

Până în epoca modernă, influențele majore exercitate de om asupra mediului înconjurător au fost aproape toate directe și concrete, cum ar fi

arderea şi tăierea pădurilor, transformarea acestora în păşuni, schimbarea cursurilor apelor, etc. Dezvoltarea industriei, concentrarea populaţiei în mari centre urbane, folosirea excesivă şi neraţională a produselor chimice sunt tot atâtea surse de poluare, îndeosebi în ţările dezvoltate.

Neglijarea ciclurilor ecologice normale, naturale a dus la însăşi dereglarea circuitului vieţii, convertind multe din ciclurile ei fără sfârşit în fenomene liniare, create de om: transformarea combustibililor fosili în gaze nocive, evacuate în atmosferă ceea ce duce la apariţia aşa zisului „smog", crearea de produse chimice, toxice, de ape uzate, cantităţi masive de deşeuri, reziduuri, dejecţii care depăşesc cu mult ritmul şi capacitatea mediului înconjurător de a prelua şi recicla, afectând astfel echilibrul ecologic, care a asigurat de milenii viaţa omului pe pământ.

Prin procesele de poluare, solul este afectat, procesele biochimice ducând la scăderea performanţei sale productive, declasându-l din punct de vedere al capacităţii de producţie.

Având in vedere importanţa acordată problemelor legate de substanţele periculoase dispersate sau localizate, eroziune, compactare şi alte probleme asociate producţiei agricole este esenţial să se stabilească cu claritate concepte definite şi o terminologie comună de descriere a solurilor.

Comportamentul chimic al solului este definit de totalitatea reacţiilor fizico-chimice care au loc între constituenţii chimici şi fizici ai solului, fie că aceştia sunt de origine minerală sau agenţi poluanţi.

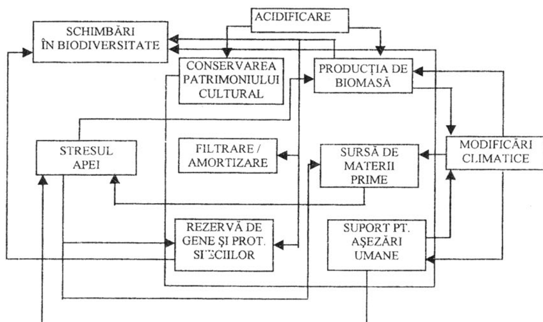


Figura 3.1. Arbore multi-funcţie/multi-impact (exemple) în cadrul solului (după Berca Mihai, 2000)

3.1. Clasificarea solurilor poluate

Poluarea solului constă în acele acţiuni antropice care de regulă conduc la dereglarea funcţionării normale a acestuia ca suport şi mediu de viaţă în cadrul diferitelor ecosisteme (Şchiopu D. 1997).

În concepţia ecologică modernă, amploarea şi marea diversitate a acestui fenomen, implicaţiile grave pentru calitatea şi cantitatea producţiei vegetale, agricole şi forestiere, pentru mediul înconjurător, pentru viaţa omului, reclamă cu necesitate imperioasă o clasificarea a solurilor din acest punct de vedere.

Pe baza cercetărilor efectuate de Institutul de Cercetări pentru Pedologie şi Agrochimie a fost elaborată o clasificare a solurilor poluate (Răuţă ş.a, 1980). Această clasificare s-a făcut în funcţie de 4 ranguri sistematice corespunzătoare clasei (Tabel 3.1), tipului (Tabel 3.2), gradului (Tabel 3.3) şi variantei de poluare (Tabel 3.4).

Sistematic, la nivel de clasă de poluare au fost diferenţiate poluarea fizică, chimică, biologică şi radioactivă, tipurile de poluare a solurilor au fost stabilite în funcţie de natura şi sursa poluantului, gradul de poluare s-a apreciat după reducerea cantitativă şi/sau calitativă a producţiei vegetale ce se poate obţine pe solul respectiv, practic nepoluat în condiţii climatice şi tehnologice normale, iar la nivel inferior de variante de sol sunt consemnate o serie de detalii ale tipurilor de poluare.

Identificarea, caracterizarea şi cartografierea solurilor poluate reprezintă una din etapele de studiu de cea mai mare importanţă pentru fundamentarea ştiinţifică a măsurilor necesare combaterii proceselor de degradare a solurilor, de prevenire a tuturor fenomenelor ce ar fi în măsură să determine o diminuare a fertilităţii.

Tabel 3.1

Clasa de poluare a solului

Nr. crt.	Simbolul	Semnificaţia
1	PF	Poluare fizică
2	PC	Poluare chimică
3	PB	Poluare biologică
4	PR	Poluare radioactivă

Spre deosebire de apă şi aer, solul este mult mai complex, la nivelul său există un echilibru între componentele sale, echilibru realizat în timp îndelungat, în evoluţia şi formarea sa şi care odată afectat se reface greu sau chiar nu se mai reface în forma iniţială. Poluarea solului nu se referă

numai la efectele imediate date de pătrunderea accidentală a unor substanţe nocive, ci se referă la toate implicaţiile pe care acest lucru le are asupra însuşirilor fizico-chimice, asupra microorganismelor din sol, asupra relaţiei sol-plantă-om. În funcţie de factorii care acţionează asupra omului sunt cunoscute mai multe tipuri de poluare (C. Răuţă şi colab., 1989).

Simbolurile standardizate privind tipurile de poluare a solurilor sunt redate în tabelul 3.2.

Tabel 3.2

Tipurile de poluare a solului (după sursa poluantului)

Simbolul	Denumire
Pa	Poluare prin lucrări de excavare la zi (exploatări miniere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pb	Poluare prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pc	Poluare cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă)
Pd	Poluare cu substanţe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuşi cu plumb etc.)
Pe	Poluare cu materii radioactive
Pf	Poluare cu deşeuri şi reziduuri organice de la industria alimentară şi uşoară
Pg	Poluare cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestiere
Ph	Poluare cu dejecţii animale
Pi	Poluare du dejecţii umane
Pj	Poluare prin eroziune şi alunecare
Pk	Poluare prin sărăturare
Pl	Poluare prin acidifiere
Pm	Poluare prin exces de apă
Pn	Poluare prin exces sau carenţe de elemente nutritive
Po	Poluare prin compactare, inclusiv formare de crustă
Pp	Poluare prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pq	Poluare cu pesticide
Pr	Poluare cu agenţi patogeni contaminaţi (agenţi infecţioşi, toxine, alergenţi)

Tipurile de poluare prezentate în tabelul de mai sus sunt prezente în solurile româneşti, solitare, sau de cele mai multe ori cumulate, poluarea

fiind rezultatul efectului a doi sau mai mulţi factori care acţionează concomitent.

Potrivit concepţiei ecologice moderne poluarea şi degradarea solului este consecinţa modificării compoziţiei naturale a acestuia sub acţiunea unor surse interioare şi/sau exterioare.

Două dintre cele mai importante subiecte tratate din punct de vedere al protecţiei mediului sunt:

- calitatea mediului (inclusiv apa), în care solul joacă un rol esenţial,
- calitatea de mediu, pentru producţia agricolă, asigurată de sol.

Aceste tipuri de poluare sunt prezente şi în solurile din ţara noastră, acestea intercondiţionându-se între ele cu alte surse de poluare. Răuţă C. în 1980 a elaborat un indicator de cumul al fenomenelor de poluare, punându-ne la dispoziţie o clasificare a gradului de poluare după gradul de reducere a biomasei vegetale. Datele din tabelul 3.3 au un mare grad de aproximaţie, acestea constituind o bază de lucru pentru cercetări viitoare, necesare definitivării indicatorilor care estimează pagubele produse de poluare.

Tabel 3.3

Gradul de poluare a solului

Simbolul	**Grad de poluare**	**Reducerea cantitativă şi/sau calitativă a producţiei vegetale obţinute, raportată la producţia vegetală care se poate obţine în condiţiile în care solul este, practic nepoluat**
0	(Practic) nepoluat	Sub 5%
1	Slab poluat	6-10%
2	Moderat poluat	11-25%
3	Puternic poluat	26-50%
4	Foarte puternic poluat	51-75%
5	Excesiv poluat	Peste 75%

Asupra solului acţionează doi factori importanţi: factori naturali (eroziunea, excesul de apă, alunecările de teren, depunerea aluviunilor, deşertificarea, sărăturarea etc.) şi omul prin activităţile specifice (agricultură şi industrie).

Poluarea solului poate fi apreciată şi prin gradul de afectare a producţiei, comparativ cu un sol sănătos, în condiţii climatice normale. Chiar dacă datele din tabel nu sunt foarte exacte este suficient pentru a ne da seama de impactul poluării asupra unor soluri (Tabelul 3.4).

Tabel 3.4

Variante de sol în funcţie de poluare

Simbolul	Denumirea
(Poo)	(Practic) nepoluat
Pa 1	Poluat slab prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 2	Poluat moderat prin lucrări de excavare la zi (exploatări miniere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 3	Poluat puternic prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 4	Poluat foarte puternic prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pa 5	Poluat excesiv prin lucrări de excavare la zi (exploatări minere la zi, balastiere, cariere etc.)
Pb 1	Poluat slab prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 2	Poluat moderat prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 3	Poluat puternic prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 4	Poluat foarte puternic prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pb 5	Poluat excesiv prin acoperirea solului cu deponii, halde, iazuri de decantare, depozite de steril de la flotare, depozite de gunoaie etc.
Pc 1	Poluat slab cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 2	Poluat moderat cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 3	Poluat puternic cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 4	Poluat foarte puternic cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pc 5	Poluat excesiv cu deşeuri şi reziduuri anorganice (minerale, materii anorganice, inclusiv metale, săruri, acizi, baze) de la industrie (inclusiv industria extractivă).
Pd 1	Poluat slab cu substanţe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuşi cu plumb etc.)
Pd 2	Poluat moderat cu substanţe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuşi cu plumb etc.)
Pd 3	Poluat puternic cu substanţe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuşi cu plumb etc.)

Pd 4	Poluat foarte puternic cu substanţe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuşi cu plumb etc.)
Pd 5	Poluat excesiv cu substanţe purtate de aer (hidrocarburi, etilenă, amoniac, bioxid de sulf, cloruri, fluoruri, oxizi de azot, compuşi cu plumb etc.)
Pe 1	Poluat slab cu materii radioactive
Pe 2	Poluat moderat cu materii radioactive
Pe 3	Poluat puternic cu materii radioactive
Pe 4	Poluat foarte puternic cu materii radioactive
Pe 5	Poluat excesiv cu materii radioactive
Pf 1	Poluat slab cu deşeuri şi reziduuri organice de la industria alimentară şi uşoară
Pf 2	Poluat moderat cu deşeuri şi reziduuri organice de la industria alimentară şi uşoară
Pf 3	Poluat puternic cu deşeuri şi reziduuri organice de la industria alimentară şi uşoară
Pf 4	Poluat foarte puternic cu deşeuri şi reziduuri organice de la industria alimentară şi uşoară
Pf 5	Poluat excesiv cu deşeuri şi reziduuri organice de la industria alimentară şi uşoară
Pg 1	Poluat slab cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestiere
Pg 2	Poluat moderat cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestiere
Pg 3	Poluat puternic cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestiere
Pg 4	Poluat foarte puternic cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestiere
Pg 5	Poluat excesiv cu deşeuri şi reziduuri vegetale agricole şi forestiere
Ph 1	Poluat slab cu dejecţii animale
Ph 2	Poluat moderat cu dejecţii animale
Ph 3	Poluat puternic cu dejecţii animale
Ph 4	Poluat foarte puternic cu dejecţii animale
Ph 5	Poluat excesiv cu dejecţii animale
Pi 1	Poluat slab cu dejecţii umane
Pi 2	Poluat moderat cu dejecţii umane
Pi 3	Poluat puternic cu dejecţii umane
Pi 4	Poluat foarte puternic cu dejecţii umane
Pi 5	Poluat excesiv cu dejecţii umane
Pj 1	Poluat slab prin eroziune şi alunecare
Pj 2	Poluat moderat prin eroziune şi alunecare
Pj 3	Poluat puternic prin eroziune şi alunecare
Pj 4	Poluat foarte puternic prin eroziune şi alunecare
Pj 5	Poluat excesiv prin eroziune şi alunecare
Pk 1	Poluat slab prin sărăturare
Pk 2	Poluat moderat prin sărăturare
Pk 3	Poluat puternic prin sărăturare
Pk 4	Poluat foarte puternic prin sărăturare
Pk 5	Poluat excesiv prin sărăturare

Pl 1	Poluat slab prin acidifiere
Pl 2	Poluat moderat prin acidifiere
Pl 3	Poluat puternic prin acidifiere
Pl 4	Poluat foarte puternic prin acidifiere
Pl 5	Poluat excesiv prin acidifiere
Pm 1	Poluat slab prin exces de apă
Pm 2	Poluat moderat prin exces de apă
Pm 3	Poluat puternic prin exces de apă
Pm 4	Poluat foarte puternic prin exces de apă
Pm 5	Poluat excesiv prin exces de apă
Pn 1	Poluat slab prin exces sau carenţe de elemente nutritive
Pn 2	Poluat moderat prin exces sau carenţe de elemente nutritive
Pn 3	Poluat puternic prin exces sau carenţe de elemente nutritive
Pn 4	Poluat foarte puternic prin exces sau carenţe de elemente nutritive
Pn 5	Poluat excesiv prin exces sau carenţe de elemente nutritive
Po 1	Poluat slab prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 2	Poluat moderat prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 3	Poluat puternic prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 4	Poluat foarte puternic prin compactare, inclusiv formare de crustă
Po 5	Poluat excesiv prin compactare, inclusiv formare de crustă
Pp 1	Poluat slab prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 2	Poluat moderat prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 3	Poluat puternic prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 4	Poluat foarte puternic prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pp 5	Poluat excesiv prin acoperirea solului cu sedimente produse prin eroziune
Pq 1	Poluat slab cu pesticide
Pq 2	Poluat moderat cu pesticide
Pq 3	Poluat puternic cu pesticide
Pq 4	Poluat foarte puternic cu pesticide
Pq 5	Poluat excesiv cu pesticide
Pr 1	Poluat slab cu agenţi patogeni contaminaţi (agenţi infecţioşi, toxine, alergenţi etc.)
Pr 2	Poluat moderat cu agenţi patogeni contaminaţi (agenţi infecţioşi, toxine, alergenţi etc.)
Pr 3	Poluat puternic cu agenţi patogeni contaminaţi (agenţi infecţioşi, toxine, alergenţi etc.)
Pr 4	Poluat foarte puternic cu agenţi patogeni contaminaţi (agenţi infecţioşi, toxine, alergenţi etc.)
Pr 5	Poluat excesiv cu agenţi patogeni contaminaţi (agenţi infecţioşi, toxine, alergenţi etc.)

Cantitatea mare de agenţi poluanţi care se acumulează în sol la un moment dat, pot trece în pânza freatică cu efecte negative asupra apei potabile folosite în alimentaţia omului şi a animalelor. Poluarea poate să

afecteze fântânile de interes public sau privat, sau pot ajunge chiar la apele de adâncime. Cel mai întâlnit agent de poluare este azotul sub formă de azotați (Teușdea V., 2000). Din acest punct de vedere, în anul 1995, peste 36,3% din fântâni aveau un conținut mai mare de azotați decât cel prevăzut de lege (STAS 1342/1991).

În funcție de tipul poluantului, acesta suferă în sol o serie de transformări. Poluanții anorganici suferă transformări fizice (dizolvare și difuzie), transformări chimice (neutralizare, oxidare, reducere sau combinări cu unele elemente din sol) și transformări biologice (absorbția de către plante sau microflora solului).

Poluanții organici sunt transformați în compuși mai simpli și apoi sunt integrați în structura solului.

În urma lucrărilor efectuate în cadrul „Sistemului Integrat de Monitoring al solurilor din România" a rezultat o clasificare a principalelor tipuri de poluanți (Răuță și colab., 1984), clasificare pe care o prezentăm în cele ce urmează:

1. Poluare cu metale grele (Pb, Cd, Cu, Zn);
2. Poluare cu S, NO_x, NH_3, Cl;
3. Contaminare cu petrol;
4. Poluare cu fluoruri;
5. Daune provocate de:
    a. mineritul de suprafață;
    b. depunerile rezultate din flotația brută;
    c. haldele de cenușă;
    d. haldele de fosfogips;
6. Poluare cu compuși halogenați persistenți (DDT, HCH);
7. Poluare cu ape reziduale din dejecțiile și deșeurile urbane;
8. Poluare cu nitrați, fosfați, săruri solubile în H_2O;
9. Poluare cu pulberi;
10. Poluare radioactivă cu Sr^{90} și Cs^{137}.

Ca urmare a acestor poluări pagubele la nivelul anului 1998 s-au cifrat la 160 miliarde de lei. Aceste pagube provocate agriculturii au rezultat numai ținând seama de diminuarea producției agricole calitativ și cantitativ. În condițiile introducerii în calcul a pagubelor pe care agricultura le suportă ca urmare a afectării însușirilor de bază ale solului de care depinde funcționarea normală a acestuia ca suport și mediu de viață pentru plante, pierderile agriculturii pot atinge valori impresionante de 300-400 miliarde lei. Desigur că evaluarea se complică și mai mult dacă am lua în considerație și efectele negative pe care un sol poluat le are

asupra productivităţii celorlalte agroecosisteme, asupra calităţii vieţii omului, respectiv asupra stabilităţii biosferei (Răuţă, 1998).

3.2. Surse de poluare a solului

3.2.1. Surse de poluare şi degradare interioară a solului

Sursele de poluare şi degradare interioară a solului îşi au originea în natura şi evoluţia suprafeţei în cauză (în cazul în care aceasta este ocupată de diferite specii – viticole, pomicole, etc.). Printre cele mai importante surse interioare de poluare se menţionează:

- *excesul de apă* (în zone cu precipitaţii abundente sau pe suprafeţe irigate iraţional sau cu pierderi de apă din sistemele de irigaţie) – afectează cele două componente structurale ale solului, şi anume: deteriorarea agregatelor, prin procesul de umectare şi impactul asupra solului exercitat de picăturile de apă (Elisabeta Dumitru şi colab., 1999). Din aceste două componente, umectarea are rol foarte important. Stadiul iniţial al degradării agregatelor prin umectare este influenţat de nivelul macroscopic, de stabilitatea lor mecanică şi hidrică specifică determinată de agenţii de cimentare, iar la nivel microscopic de forţele inter-particule în raport cu procesele de gonflare-contracţie, defloculare şi aer oclus. Stabilitatea agregatelor structurale şi deci a sistemului poros descreşte imediat, dacă solul uscat este umectat rapid. Aceasta se produce atât ca urmare a reducerii coeziunii, consistenţei şi rezistenţei la sfărâmare, cât şi a intensificării proceselor de gonflare care conduc la deformări în masa solului şi la formarea aerului captiv, ca urmare a discontinuităţii porilor şi a umezirii rapide a celor din interiorul agregatelor structurale. Presiunea aerului eliberat poate fi mai mare decât rezistenţa opusă de agregate la sfărâmare, astfel încât dacă acestea ies exploziv din agregate, conduce la fragmentarea lor (Quirk şi Murray, 1991). Acest proces determină în faza umedă degradarea fizică prin înnămolire a solurilor argiloase şi mediu argiloase, afectând macro-porozitatea solului, acesta pierzându-şi stabilitatea. În acelaşi mod, are loc reducerea permeabilităţii pentru apă şi aer, creşterea scurgerilor, a eroziunii şi a băltirii. De asemenea, este afectată lucrabilitatea solului, termen generic, a cărui semnificaţie este legată şi de abilitatea agregatelor structurale de a rezista la acţiunea distructivă prin impactul cu irigaţia ori cu mijloacele mecanice de prelucrare a solului.

- *lipsa de apă* (în zonele aride fără sisteme de irigaţii);
- *stratul de nisip* (apărut în urma pierderii humusului prin eroziune).

Formele cele mai importante de degradare a solului ca urmare a acţiunii apei, vântului şi poluării sunt:

- eroziunea
- deşertificarea
- sărăturarea
- tasarea

Eroziunea solului. Deşi este un proces natural, în mare măsură este intensificată de activităţile umane, respectiv de păşunatul excesiv, de defrişarea pădurilor, de practicarea unei agriculturi intensive, chimice, etc. Aceasta constă în pierderea humusului (saturat sau nesaturat-acid) din sol, fapt care conduce, printre altele, la pierderea fertilităţii solului şi la deşertificare. Humusul este un material organic amorf care asigură structura granulară a solului fiind de culoare neagră sau brună. Conţine C, O, H, N, P, K şi alte elemente care intră în compoziţia unor substanţe organice complexe. Sub acţiunea diverşilor factori fizici, chimici şi biologici substanţele nutritive din sol sunt eliberate treptat şi încorporate de plante (Fig. 3.1.).

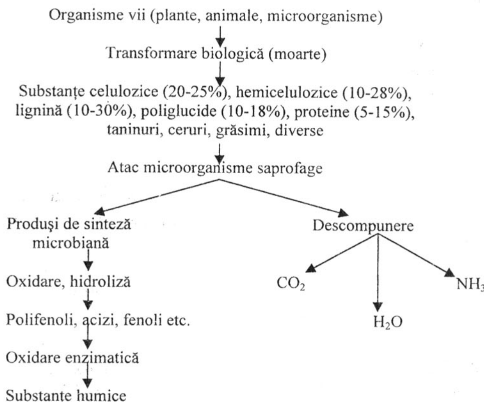


Fig. 3.1. Schema lui Flaig de formare a humusului

Humusul este de două tipuri: *saturat* de obicei în calciu, având rolul cel mai important în fertilizarea solului şi *acid* (sau nesaturat), având o acţiune mai puţin favorabilă.

Stratul de humus este distrus dacă este antrenat de ape sau de vânt. Acest fenomen are loc dacă humusul nu este bine fixat în sol prin rădăcinile plantelor. Plantele de cultură au rădăcinile la suprafaţă ceea ce consolidează humusul, spre deosebire de plantele sălbatice care au rădăcini în adâncime şi care au mai mare putere de reţinere.

Pe de altă parte, odată cu dispariţia pădurilor este intensificat procesul de scurgere a apelor.

Explozia demografică impune cultivarea unor suprafeţe din ce în ce mai mari de sol, ceea ce duce la degradarea lui în timp şi, în consecinţă, la o scădere a producţiei agricole.

În România, eroziunea medie este de 16,3 t sol/ha şi an, faţă de un nivel tolerabil la nivel mondial de 5 t sol/ha şi an. Media la nivel mondial este de 0,5-2 t sol/ha şi an. În România, 50% din producţia agricolă se realizează pe seama rezervelor din sol, în timp ce regenerarea humusului şi a substanţelor nutritive din acesta este neglijată. Legătura dintre eroziune şi diferiţii factori naturali şi socio-economici, este concretizată în formula următoare:

E = f(C,T,S,V,O),

unde:

E – eroziunea;

C – elementele climatice;

T – factorul topografic;

S – solul;

V – vegetaţia;

O – omul, factor social.

Deşertificarea este un fenomen complex, de degradare a terenurilor în zonele aride, semiaride şi subumed-uscate datorită schimbărilor climatice şi activităţilor umane.

Deşertificarea se consideră una din principalele probleme economice globale, în special din cauza legăturii reciproce dintre degradarea terenurilor şi producţia alimentară.

Conform evaluării Programului Naţiunilor Unite pentru Mediul Ambiant din cauza procesului de deşertificare au fost afectate grav peste 40 mln. ha. Anual peste 900 mln. oameni sunt supuşi influenţei negative a proceselor de deşertificare.

Deşertificarea este rezultatul eroziunii solului şi constă în pierderea structurii granulare şi apariţia stratului de nisip. Se apreciază că circa 70% din suprafeţele mondiale de teren agricol sunt afectate mai mult sau mai puţin de deşertificare.

Principalele fenomene care pun în evidenţă deşertificarea sunt:

- modificarea treptată și distrugerea învelișului vegetal;
- reducerea rezervelor de apă în sol, în pânza freatică și în rețeaua hidrografică datorită, în primul rând, reducerii cantității de precipitații;
- distrugerea solului prin eroziune în suprafață, deflație, formarea unor cruste, aridizare, salinizare și alcalinizare;
- transformarea dunelor de nisip fixate în dune mobile și înaintarea acestora.

Cauzele care determină deșertificarea sunt de ordin climatic și antropogen, în cele mai multe situații existând o strânsă interacțiune între acestea.

Cauzele de ordin climatic cuprind încălzirea climei și intensificarea vânturilor, acestea din urmă mărind evaporarea și uscarea plantelor, reducerea cantităților de precipitații, modificarea regimului acestora.

Cauzele de ordin antropogen cuprind suprapopularea și utilizarea necorespunzătoare a unor terenuri, mai ales atunci când se înregistrează perioade secetoase de lungă durată.

Astfel, extinderea terenurilor arabile și suprapășunatul favorizează spulberarea particulelor fine și distrugerea cu rapiditate a suprafeței fertile de sol. Irigațiile în exces, practicate pe terenurile semiaride, produc, la rândul lor, salinizarea puternică a solurilor.

Din cauza încălzirii globale a climei, devin din ce în ce mai frecvente și mai intensive secetele care cuprind noi zone agricole.

Sărăturarea, respectiv salinizarea și solonetizarea afectează fertilitatea solului. *Sărătura* reprezintă denumirea generică folosită pentru soluri cu un anumit conținut de săruri solubile sau sodiu în complexul absortiv. Salinizarea este un proces de acumulare sau reținere a sărurilor solubile în sol; *solonetizarea*, respectiv *solonețul* este reprezentat de grupa de soluri intrazonale caracterizate printr-un conținut de sodiu. Sărăturarea secundară a solurilor apare pe terenurile agricole prevăzute cu sisteme de irigații sau în perimetrele dotate cu construcții de apărarea contra inundațiilor, neasigurate corespunzător cu lucrări de drenaj. Sodiul este considerat un cation unic prin efectul pe care îl produce în sol îndeosebi asupra unor caracteristici structurale. Sodiul conținut în apa de irigație poate fi absorbit sau fixat pe suprafața particulelor argiloase sub formă schimbabilă. Pretabilitatea la irigație a apelor cu diferite conținuturi de sodiu este apreciată după indicele SAR care se bazează pe efectele antagoniste ale cationilor monovalenți și respectiv bivalenți. Sodiul prezent sub formă de carbonat de sodiu este toxic pentru plante, limita maximă admisă fiind de cca. 0,6 me/l în apa de irigat, iar pentru bicarbonatul de sodiu, limita maximă este de circa patru ori mai mare.

Utilizarea apei de irigat, necorespunzătoare duce la sărăturare, prin acumularea sărurilor la nivelul solului şi/sau la alcalinizare, dacă ionii bicarbonatici sunt prezenţi în cantitate mare.

Tasarea solului. Este consecinţa folosirii unor utilaje prea grele pentru muncile agricole, care distrug structura granulară a acestuia.

Alte surse de poluare – degradare interioare sunt:

- *stratul de nisip* gros relativ, apărut în urma antrenării humusului prin eroziune;
- *excesul de umiditate*, în perioadele cu precipitaţii abundente, precum şi pierderile de apă din sistemele de irigaţii, neprevăzute cu sisteme de drenaj corespunzătoare.
- *lipsa de apă* în unele zone neasigurate cu sisteme de irigaţii.

3.2.2. Sursele de poluare exterioară a solului

Sursele exterioare de poluare a solului sunt reprezentate de activitatea umană casnică, industrială, agricolă, transporturi, etc.

Poluanţii pot fi după starea de agregare solizi sau lichizi, iar după natura chimică organici, anorganici sau micşti.

a) Poluarea cu reziduuri solide

Poluarea cu reziduuri solide este cea mai vizibilă şi în continuă extindere. Poate fi menajeră, stradală, industrială, radioactivă, agrozootehnică şi specială.

Poluarea cu reziduuri menajere. Importanţa acestui tip de poluare rezidă din cantitatea mare existentă şi compoziţia lor. Astfel în medie de la un locuitor rezultă cantitatea de 0,4-1 kg reziduuri menajere pe zi, foarte bogate în substanţe organice şi care în general cu mici excepţii se depun pe sol, favorizând dezvoltarea unui număr impresionant de vectori (insecte şi rozătoare) şi diseminarea de germeni patogeni sau condiţionat patogeni. Reziduurile menajere, deşi se descompun relativ uşor în sol prezintă cu toate acestea un risc potenţial ridicat datorită cantităţii si încărcăturii infecţioase mari care se poate transmite prin contact direct şi indirect.

Poluarea cu reziduuri stradale. Este importantă datorită volumului mare pe care îl reprezintă, cca. 0,3 kg/loc/zi, iar în pieţe $1m^3/1000\ m^2/zi$.

Poluarea cu reziduuri industriale (organice sau anorganice). Reziduurile industriale sunt în cantităţi mari deoarece în aproximativ 50% din totalul materiilor prime ajung în această formă din care circa 50% sunt nocive. Fiind încorporate în sol modifică structura acestuia. În timp, reziduurile industriale ajung în plante şi animale şi în ultimă instanţă în om. Fiecare lanţ trofic accentuează concentrarea reziduurilor.

Emisiile nocive transportate de multe ori pe calea aerului la sute de km, poluează în modul cel mai grav solul.

Astfel, foarte nocive sunt emisiile de Pb, Cd, Cu şi Zn care apar de obicei în vecinătatea unor întreprinderi ale industriei metalurgice neferoase de extracţie, chimice etc.

Emisiile de Fl sunt prezente în sol în concentraţii însemnate în apropierea unor fabrici chimice şi fabrici de aluminiu. Apar uneori emisii de fluor şi în jurul unor fabrici de ceramică, ciment, centrale termoelectrice (concentraţiile maxime 280 ppm).

Emisiile de SO_2 şi NO_2 provin în general din surse staţionare: centrale termoelectrice, rafinării de petrol, fabrici de substanţe chimice, de celuloză şi hârtie, turnătorii etc. Emisiile de NO_2 provin şi din surse mobile (autovehicule) în proporţie de 50%. Ploile antrenează aceste emisii şi dau naştere la ploi acide (depuneri de acid) care prejudiciază în mod deosebit solul.

Pulberile sedimentabile de la centralele termoelectrice, fabricile de lianţi-azbociment, de ciment se depun pe sol împiedicând buna dezvoltare a vegetaţiei, acestea depăşind în multe cazuri valoarea 17 g/m^2/lună, stabilită prin STAS-ul.

Poluarea radioactivă este de dată mai recentă dar este în continuă extindere ca urmare a depunerilor radioactive din atmosferă dar şi din depozitarea pe sol a izotopilor radioactivi.

Activităţile de fisiune nucleară desfăşurate în scopul producerii de armament atomic constituie o cale de contaminare a solurilor şi plantelor cu substanţe nocive vieţii. La radionuclizii existenţi în mod normal în soluri şi rocile pe care acestea s-au format (^{40}K, ^{87}Rb, ^{14}C) se adaugă cei proveniţi ca produse de fisiune nucleară. Radionuclizii proveniţi din fisiune au început să apară din anul 1944. Plantele se comportă ca un colector de radionuclizi, prin intermediul lor aceştia putând fi transferaţi în lanţul trofic până la om.

În *grupa metalelor alcaline* sunt următorii radionuclizi importanţi: ^{86}Cs, ^{134}Cs şi ^{137}Cs. Din aceeaşi grupă face parte ^{40}K ce se întâlneşte în mod natural în soluri în proporţie de 0,0118 % din potasiul total, alături de care ^{39}K este unul din elementele principale folosite de plante. Timpul de înjumătăţire a ^{40}K este de $1,3x10^9$ ani. La început de secol XX se presupunea că potasiul-40 ar fi avut rol important în apariţia vieţii pe pământ (H. Vasiliu, 1940). Făcând parte din aceeaşi serie omologă cu K, se presupune că Cs şi Rb ar putea avea interferenţe cu acesta sub aspectul comportării lor ecologice.

Din cele 4 *metale alcalino-teroase* (Ca, Ba, Sr şi Ra), trei au radionuclizi omologi: ^{90}Sr, ^{140}Ba şi ^{236}Ra.

Grupul metalelor grele are şi el următorii omologi ca radionuclizi: ^{54}Mn, ^{55}Fe şi ^{59}Fe, ^{57}Co şi ^{60}Co, ^{99}Tc, ^{103}Ru şi ^{106}Ru, ^{210}Pb, ^{210}Po, ^{95}Ni, şi ^{95}Zr. Microelementele Fe, Mn şi Co au importanţă pentru nutriţie, Pb este toxic în concentraţii ridicate, iar celelalte metale se găsesc în concentraţii scăzute şi sunt fără importanţă biologică.

Din numărul mare de radionuclizi menţionaţi, doar câţiva sunt frecvent difuzaţi în atmosferă ca poluanţi: ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{134}Cs, ^{137}Cs, ^{106}Rb, ^{131}J, ^{239}Pu, ^{240}Pb, ajungând ulterior pe sol. Timpul de înjumătăţire al acestor poluanţi constituie un pericol pentru sănătatea organismelor umane şi animale, fiind de: 8,04 zile pentru J-131, 2,06 ani la Cs-134, 30,1 ani la Cs-137, 28,5 ani la Sr-90, $2.4 \cdot 10^4$ ani la Pu-239 etc. Prin aportul de radionuclizi cu timp îndelungat de înjumătăţire, radioactivitatea mediului sporeşte în mod permanent, de aceea limitarea fenomenului are profundă semnificaţie practică. Pentru soluri, semnificaţie deosebită au radionuclizii Sr-90 şi Cs-137.

Aprecierea contaminării solului şi plantelor cu radionuclizi se face folosind conceptul de „activitate specifică", prin care se înţelege activitatea radionuclizilor pe unitatea de masă. În biologie, activitatea specifică se exprimă în Bq/kg de substanţă uscată.

Solurile şi rocile conţin anumite cantităţi de radionuclizi naturali, care contribuie la fondul general al radioactivităţii naturale (tabelul 3.5).

Tabelul 3.5

Conţinutul de radionuclizi naturali din roci şi soluri, Bq/kg, (după Sauter, citat de Blume)

Solul (roca)	^{40}K	^{236}Ra	^{232}Th
Şisturi	814	37	48,1
Caolin	592-888	11,1-25,9	74
Sol	444	22,6	37

Radionuclizii ajung în soluri nu doar din explozii nucleare ci şi odată cu îngrăşămintele cu fosfor şi potasiu sau din arderea cărbunilor de pământ şi din tehnologiile ce folosesc criptonul şi xenonul în diverse activităţi.

În tehnologia obţinerii îngrăşămintelor complexe de tip nitrofosfaţi poate fi eliminat circa 90 % din radiu şi mare parte din uraniul existent în rocile fosfatice (Pincowschi, 2002). Îngrăşământul complex de tip NPK

obținut la Turnu Măgurele conține circa 100-160 mg uraniu și 1000-1200 Bq/kg radiu. Se apreciază că radioactivitatea naturală a stratului arat de sol crește cu circa 4,9 Bq/m^3 și an prin contribuția uraniului dacă se aplică 100 kg P_2O_5/ha ca îngrășământ fosfatic, ceea ce nu reprezintă mult dacă ne gândim la faptul că fondul radioactivității naturale datorate thoriului este de 5300 Bq/m^2 și cel datorat uraniului este de 32500 Bq/m^2, fondul natural datorat ^{42}K fiind de 77300 Bq/m^2 (după Schnier și colab.,1987, citați de Litz și Sathelmacher). Radiul este principalul purtător de radioactivitate în unele roci fosfatice. El poate fi eliminat prin anumite procedee din îngrășămintele complexe pe bază denitrofosfați, nu și din alte îngrășăminte.

Fosfogipsul conține și el elemente radioactive, în funcție de proveniența rocii fosfatice folosită la obținerea îngrășămintelor cu fosfor, fiind mai ridicat în cel rezultat din prelucrarea fosforilelor și mai puțin la cel provenit din apatite.

Analizele de impact asupra mediului au dus la concluzia că radioactivitatea din vecinătatea haldelor de fosfogips este de circa două ori mai mare decât cea din alte zone de pe teritoriul României și că se înscrie în limitele admise de normele republicane pentru radiații.

Solul nu contribuie în mare măsură la contaminarea plantelor cu radionuclizi. Niveluri toxice pot fi atinse doar în cazul accidentelor nucleare, datorită ^{90}Sr și ^{137}Cs. Asupra celor doi radionuclizi cu perioadă lungă de înjumătățire au fost orientate cele mai multe din cercetări din ultimii ani.

Stronțiul-90 ajuns în sol sub formă solubilă, venind din atmosferă în urma anumitor activități umane, se comportă sub aspect fizico-chimic similar calciului, cu care face parte din aceeași grupă a metalelor alcalino-pământoase. În sol, Sr-90 trece relativ repede în formă schimbabilă la particulele minerale și organice, putând fi absorbit de plante mai ușor decât calciul. Solul conține aproape întotdeauna mai mult Ca decât Sr, de aceea este greu de acceptat că acesta ar putea fi absorbit de plante în măsură mai mare decât Ca și că ar putea substitui funcțiile calciului în plante.

Cesiul-137, element înrudit cu potasiul sub aspectul proprietăților fizico-chimice, este mai puțin accesibil plantelor decât stronțiul-90. Aceasta, pentru faptul că este fixat între pachetele de aluminosilicați de la minerale de tipul vermiculitului, unde rămâne captiv timp îndelungat. Posibilitatea absorbției lui de către plante din solurile cu procent ridicat de minerale cu rețea cristalină de tipul 2:1 sau 2:1:1 este scăzută. În condiții

de umiditate optimă, absorbţia cesiului-137 este mai uşor posibilă decât în cele uscate.

Iodul-131 este antrenat din atmosferă pe sol de către precipitaţii, devenind periculos pentru persoanele ce trec prin ploaie, la o perioadă de câteva săptămâni după un accident nuclear.

Particulele solide ce conţin radionuclizi, difuzate în atmosferă, pot ajunge pe plante, fiind uşor reţinute pe frunzele late şi nelucioase. Dacă particulele sunt solubile, picăturile de rouă le pot favoriza pătrunderea în ţesutul frunzei. Absorbţia depinde de specie. Ceea ce nu a fost absorbit prin frunze este spălat de precipitaţii sau îndepărtat de vânt; iar ionii absorbiţi foliar sunt transferaţi spre rădăcini. Accidentul nuclear de la Cernobâl din 1986 a demonstrat că în asemenea situaţii, contaminarea plantelor prin absorbţie radiculară are mare importanţă.

Uraniul este reţinut prin adsorbţie la particulele de sol sub forma de cationi UO_2^{2+}. Compuşii plutoniului şi americiului sunt relativ insolubili. Absorbţia lor de către plante, depinde de pH-ul solului şi de conţinutul în materie organică. Fructele şi seminţele acumulează foarte puţini radionuclizi în comparaţie cu frunzele, ceea ce sugerează că furajele sunt mai contaminate de radionuclizi decât seminţele. Contaminarea omului se face prin lanţul trofic, adică pe traseul plante→ animale→om.

O atenţie aparte s-a acordat *radonului* ca element radioactiv, gaz ce rezultă pe traseul dezintegrării uraniului-238 până se ajunge la Pb-210, după schema:

Uraniu-238 (cu $t_{1/2}$ - 4468 bil. ani) → Radiu-226 ($t_{1/2}$ = 1620 ani) → Radon-222 ($t_{1/2}$ = 3,8 zile) → Poloniu-218 ($t_{1/2}$ = 3 min.) → Plumb-214 ($t_{1/2}$ 27 min.) → Bismut-214 ($t_{1/2}$ = 19,7 min.) → Poloniu-214 ($t_{1/2}$ = 1,6 x 10^{-4} sec.) → Pb-210 ($t_{1/2}$ - 19,4 ani ($t_{1/2}$ = timp de înjumătăţire).

Schema de mai sus este mai complexă. Radonul emite particule α şi radiaţii γ şi produce cancer la plămâni. Este un gaz inert care nu reacţionează cu solul.

Prin accidente neprevăzute, reactoarele nucleare care produc energie electrică constituie un pericol potenţial de poluare radioactivă. În 1986 existau în lume 375 reactoare nucleare în funcţiune, în 26 de ţări, care produceau 18 % din electricitatea planetei.

În urma accidentului nuclear de la Cernobâl (Ucraina), la 26 aprilie 1986, radioactivitatea mediului atmosferic şi din sol a crescut alarmant în multe ţări europene. Primele contaminate au fost Polonia şi România. Mediul a fost poluat cu radionuclizii I-131, Cs-134, Cs-137, Ru-103, Ru-106, Sr-89, Sr-90 (dar şi cu alţii), asupra cărora s-au făcut cercetări în

Germania, Austria şi în alte ţări (Giani şi colab., 1986; Haunold şi colab., 1986). S-a constatat că Cs-134 şi Ru-103 rămân în stratul de sol gros de 4-6 cm de la suprafaţă. În podzoluri şi soluri sărace în humus, Ru-103 a fost găsit şi la adâncimi mai mari. Stronţiul a fost reţinut în mare parte în forma schimbabilă, fiind mai uşor accesibil plantelor decât cesiul. Calciul acţionează ca ion competitiv în privinţa absorbţiei stronţiului de către plante. Dacă Sr este absorbit de plante, acesta se regăseşte şi în seminţe.

Deşeurile radioactive se pot împărţi în trei mari categorii în funcţie de activitatea lor: deşeuri cu activitate scăzută, deşeuri cu activitate medie şi deşeuri cu activitate ridicată.

Deşeurile cu activitate scăzută constau din obiecte ca hârtia, îmbrăcămintea şi echipamentul de laborator folosite în zonele în care se manipulează materiale radioactive ca şi pământul contaminat şi molozul din construcţii.

Deşeurile cu activitate intermediară includ materialele schimbătoare de ioni folosite la tratarea gazelor şi a lichidelor înainte de deversarea lor în mediu şi mâlurile care se acumulează în bazinele unde se stochează combustibil nuclear uzat înainte de reprocesare şi materialele contaminate cu plutoniu.

Termenul de deşeuri cu activitate ridicată se referă la lichidul produs când se reprocesează combustibilul uzat. În ţările care nu s-au angajat în reprocesare, combustibilul însuşi este considerat ca deşeu cu activitate mare.

În afară de cele menţionate mai sus solul este supus şi diverselor surse de iradiere externă. Printre acestea pot fi enumerate radionucleidele naturale de tipul ^{40}K şi ^{14}C, care se întâlnesc în sol sau ape şi se găsesc de asemenea expuse unei iradieri interne.

Există trei tipuri de radiaţii:

- radiaţii γ (constituite din unde electromagnetice de foarte înaltă frecvenţă, şi foarte penetrante)
- radiaţiile β compuse din electroni a căror viteză este apropiată de cea a luminii şi care pot traversa ţesuturile vii pe adâncimi de mai mulţi centimetri;
- radiaţia α, nuclee de heliu foarte puţin penetrante.

Radioizotopii pot deveni un factor de contaminare a biosferei pentru că ele se pot acumula în diverse organisme şi pot interfera lanţul trofic, la concentraţii care depăşeşte limita maximă admisă.

Poluarea cu reziduuri agrozootehnice se înregistrează în special în mediul rural. Reziduurile responsabile de poluarea solurilor rezultă din

producţia vegetală dar şi zootehnică sub formă de biomasă vegetală, gunoi de grajd, dejecţii păstoase semilichide şi lichide, resturi furajere, cadavre, etc.

Deşi acestea sunt uşor biodegradabile, generează în procesul de descompunere diferite gaze şi substanţe, constituind în acelaşi timp surse de boli pentru animale, plante şi om.

Menţionăm de asemenea poluarea generată de folosirea neraţională a *îngrăşămintelor chimice*. Astfel numeroase îngrăşăminte chimice precum azotaţii de amoniu, potasiul şi calciul, sulfatul de amoniu, superfosfatul, ureea, atât de necesare creşterii producţiei agricole pot deveni factori poluanţi atunci când acestea sunt aplicate în exces şi repetat de-a lungul anilor.

Efectele poluante sunt date de:

- impurităţile, reziduurile din procesele de fabricaţie care însoţesc substanţele active,
- dezechilibrele anumitor cicluri biochimice care conduc la degradarea solurilor,
- contaminarea apelor freatice.

Din motive de costuri de producţie îngrăşămintele industriale conţin la nivelul micro, numeroase metale şi metaloizi toxici precum arsen, cadmiu, crom, cupru, plumb, vanadiu, zinc şi altele. Acestea sunt puţin mobile şi se pot acumula în orizonturile superficiale ale solurilor (Barrows H. L., 1966, citat de M. B. Berca, 2000). Acest fenomen demonstrat ştiinţific prezintă un risc foarte serios de contaminare a solurilor şi apoi a alimentelor. Abuzul de îngrăşăminte chimice conduce de asemenea la alterarea profundă a ciclului azotului.

Producţia sintetică de îngrăşăminte azotate s-a ridicat, în ultimele decenii, la 30 milioane tone şi a prezentat 50% din azotul implicat în circuitul biosferei (32 mil. tone fiind produse natural, în interiorul biosferei). Aceasta înseamnă că industria de îngrăşăminte a devenit o sursă importantă de azot nitric. Această creştere imensă şi artificială a fluxului de azot a condus la imposibilitatea recuperării lor integrale de către plante. Capacitatea de denitrificare a solurilor a fost şi ea depăşită. S-a constatat, în felul acesta, un dezechilibru între nitrificare şi denitrificare, în favoarea primului fenomen, care a determinat un exces de nitraţi în circuitul biosferei, estimat la 9 milioane de tone/an şi care se acumulează în hidrosferă prin procesele de levigare a solurilor degradate prin suprafertilizare.

Una din plantele avide de nitraţi este salata. Aceasta, cultivată pe teren normal, extrage din sol cca. 1% azot în raport cu greutatea sa uscată.

Procentul de extracţie ajunge la 6%, atunci când planta se cultivă într-un sol care a primit 600 kg/ha azotaţi.

Limita maximă a azotaţilor admisă în apa potabilă a fost fixată de către FAO şi OMS la 10 ppm, iar în alimente de 75 ppm (Mohan şi Ardelean, 1993).

În România ultimului deceniu, poluarea cu nitriţi a fost prezentă, atât la culturile de seră, cât şi la plantele furajere (îndeosebi porumb siloz şi borceaguri). Fenomenul s-a manifestat mai pregnant în zonele Brăila-Galaţi-Ialomiţa. Prin lanţul trofic, azotiţii au ajuns în lapte, principalul aliment al copiilor. Nu rare au fost intoxicaţiile cu azotiţi în aceste zone, unde concentraţia în lapte a depăşit 850 ppm.

Ciclul fosforului în biosferă este şi el, în egală măsură, perturbat de o suprafertilizare repetată cu îngrăşăminte fosfatice. Excesul de fosfor antrenat în fiecare an de către apele continentale către lacuri şi mări joacă un rol important în inducerea fenomenului de eutrofizare.

Poluarea cu pesticide. Utilizarea pesticidelor reprezintă o necesitate similară celei referitoare la medicamente. Se cunosc, pe întreaga planetă, peste 10000 specii de insecte, 600 specii de buruieni, 1500 categorii de germeni ce produc boli, 1500 specii de nematozi, majoritatea exercitând o anumită presiune asupra ecosistemului agricol.

La sfârşit de secol XX existau circa 600 de substanţe chimice cu însuşiri pesticide, formulate în aproximativ 50 000 preparate comerciale difuzate pe piaţa mondială.

Aprecieri cu totul generale consideră că sporul general de recoltă obţinut în agricultura intensivă contemporană în comparaţie cu cea tradiţională s-ar datora în proporţie de circa 40 % îngrăşămintelor, 15-20 % ar reveni pesticidelor, 15 % tehnologiilor de lucrare a solului, 8 % seminţelor hibride sau selecţionate şi 15 % ar fi contribuţia altor factori de progres tehnologic.

Pentru claritatea expunerii cu privire la poluarea cu pesticide este nevoie de o scurtă privire asupra claselor şi familiilor utilizate în agricultura contemporană, cu menţionarea principalelor preparate.

Orice pesticid are o denumire chimică ce respectă nomenclatura utilizată în chimia organică sau anorganică, şi mai multe denumiri comerciale, din care una este adoptată de Organizaţia Internaţională pentru Standardizare (ISO). Aceasta reprezintă *"denumirea comună"* a acelui preparat, celelalte fiind denumiri comerciale ale societăţilor industriale producătoare. De exemplu, *trifluralin* este denumirea adoptată de ISO pentru erbicidul folosit la combaterea buruienilor monocotiledonate anuale din culturile de floarea soarelui, soia, fasole, mazăre,

tomate, vinete, denumirile comerciale fiind însă mai multe: *Treflan, Triflurex, Triflurom, Digermin, Flutrix.*

Mai jos prezentăm clasificarea pesticidelor după agentul dăunător împotriva căruia se folosesc. Nu facem referiri speciale la rodeticide şi nematocide.

I. Insecticide şi bactericide.

II. Fungicide.

III. Erbicide.

În 1985 s-au folosit, pe plan mondial, circa 2,5 mii. tone de pesticide substanţă activă (Knirsch, 1991). Din totalul cheltuielilor făcute pentru obţinerea şi utilizarea lor, 55 % au revenit erbicidelor, 28 % insecticidelor, 14 % fungicidelor şi 3 % pentru alte pesticide.

În România, consumul de pesticide a scăzut dramatic în ultimii 20 de ani.

Consumul de fungicide, în ultimii ani, a fost de 0,81 kg/ha, cel de erbicide 0,25 kg/ha, iar la insecticide doar 0,15 kg/ha.

Reziduurile de pesticide din mediul ambiant sunt încadrate în categoria *substanţelor xenobiotice,* care înseamnă substanţe „străine vieţii" (de la grecescul *xenos* = străin şi *bios* = viaţă), în aceeaşi categorie fiind incluşi poluanţii atmosferici ce ajung în cele din urmă pe sol, pe plante şi în apele de suprafaţă. În contextul „agriculturii durabile", xenobioticelor li se acordă mare atenţie spre a nu produce distorsiuni în ecosistem (Lixandru, 2002).

Riscul diseminării pesticidelor în mediu este cu atât mai mare cu cât acestea sunt mai toxice, cu cât sunt aplicate mai frecvent şi în doze ridicate, cu cât au persistenţă şi mobilitate mai mare în soluri, putând ajunge prin levigare şi scurgeri în apele râurilor şi în pânza freatică.

Procese în care sunt angajate pesticidele după aplicare.

După ce au ajuns pe plante sau în sol, moleculele pesticidelor sunt supuse simultan acţiunilor de volatilizare, de transfer, de imobilizare, degradare şi absorbţie în plante pe cale radiculară sau foliară.

1. *Volatilizarea.* Este o caracteristică a pesticidelor din clasa *fumiganţilor* sau *sterilizatorilor de sol,* care au însuşirea de a trece cu uşurinţă în stare de vapori după aplicare şi de a sufoca viermii nematozi (de aceea se şi numesc *nematocide*) şi alţi dăunători din sol şi magazii. Ca exemplu menţionăm bromura de metil (lichid fumigant) folosită la dezinfecţia solului din sere împotriva lui *Phytophtora parasitica* şi *Verticilium dahliae* sau împotriva dăunătorilor din magaziile de cereale. Alte preparate sunt Basamid, Dazomet, Vapam etc.

Capacitatea de reținere prin adsorbție în solurile umede a moleculelor de erbicid este mai scăzută decât în cele uscate, de aceea trecerea lor în atmosferă este mai ușoară și eficacitatea devine mai scăzută. Amestecul intim cu solul din stratul 0-7 cm favorizează reținerea preparatului în sol.

2. *Transferul.* Se referă la deplasarea pesticidelor pe verticală sau orizontală profilului de sol, antrenate de apele din precipitații sau irigație, ceea ce depinde de solubilitatea și însușirile fizico-chimice ale preparatului, de argilozitatea și conținutul solului în humus, de acoperirea vegetală, de panta terenului. Unele pesticide se volatilizează fără a-și modifica structura chimică, altele sunt reținute la particulele minerale sau organice de sol, ceea ce înseamnă o imobilizare temporară. Cele ce se deplasează pe profilul solului pot ajunge în roca parentală sau suferă reacții ce le modifică structura chimică. Molecula lor poate fi degradată prin procese chimice sau sub acțiunea microorganismelor.

3. *Adsorbția.* Moleculele unui pesticid pot fi reținute de particulele de sol datorită însușirilor lor fizico-chimice și celor ale solului cu care vin în contact. Prezența unor grupări funcționale -OH, $-NH_2$, -NHR, $-CONH_2$, -COOR, $-^{+}NR_3$ la moleculele de pesticid explică posibilitatea de reținere a acestora prin adsorbție, în primul rând pe particulele de humus din sol, care au preponderent sarcini electrice negative. Existența legăturilor de hidrogen la moleculele de pesticid și posibilitatea protonării acestora, ca în cazul grupărilor aminice $-NH_2$, înlesnește mai mult posibilitatea de adsorbție.

Adsorbția are importanță deosebită în cazul erbicidelor ce se aplică în sol, cum sunt diquatul și paraquatul, care pot fi reținute prin adsorbție la particulele argilice de silicați. Mediul acid favorizează formarea sarcinilor pozitive la grupările funcționale $-^{+}NH_2$ ale erbicidului, care sunt apoi atrase de sarcinile negative ale coloizilor solului. Este o adsorbție (sorbție) ionică, polară sau heteropolară.

Imobilizarea pesticidelor prin adsorbție are caracter temporar, în funcție de concentrația soluției solului în diverși ioni, de temperatură și de alți factori ele putând trece reversibil în soluția solului. Moleculele de erbicid aflate în stare de adsorbție nu pot fi absorbite radicular de către plante și nici utilizate de către microorganismele ce produc biodegradarea lor. Ca atare, efectul pesticid al produsului aplicat solului poate avea loc doar dacă acesta se află în soluția solului. Textura argiloasă a solului, prezența mineralelor cu rețea cristalină extensibilă (montmorilonit, vermiculit etc.), conținutul ridicat de humus sunt factori ce măresc

capacitatea de reţinere a pesticidelor în sol, ceea ce scade posibilitatea absorbţiei lor radiculare şi micşorează eficacitatea dozei de erbicid.

4. *Levigarea.* Pesticidele pot fi levigate din stratul arat în care au fost aplicate sau în care au ajuns prin spălare de pe frunze cu apa din precipitaţii. Levigarea depinde de solubilitatea pesticidului şi de tăria de reţinere a acestuia la particulele de sol. Moleculele slab reţinute prin adsorbţie sunt mai uşor deplasabile pe profilul solului cu apa de infiltraţie, prin comparaţie cu cele puternic adsorbite. În acesta privinţă poate fi făcută următoarea clasificare:

1. Nereţinute: dalaponul (Downpon);
2. Slab reţinute: cloramben (Amiben), bentozan;
3. Moderat reţinute: 2,4-D (Several), propaclor (Ramrod);
4. Puternic reţinte: atrazin (Aatrex), alaclor (Lasso), EPTC (Eptan), diuron (Karmex);
5. Foarte puternic reţinute: paraquat (Gramoxone), trifluralin (Treflan), DCPA (Dachtal).

Levigarea este mai puternică în soluri permeabile, cu textură nisipoasă sau nisipo-lutoasă, sărace în materie organică, decât în cele argiloase sau bogate în materie organică. Precipitaţiile excesive favorizează levigarea, moleculele de pesticid putând ajunge în apa râurilor sau în pânza freatică. Majoritatea pesticidelor nu se diluează în întregul volum al apei râului ci au tendinţa de a se concentra la suprafaţă. Concentraţia pesticidului în apă devine periculoasă când a atins 60 % din doza letală pentru organismul cel mai sensibil pe care a fost testat.

Erbicidele nereţinute sau slab reţinute sunt la fel de uşor levigabile ca şi nitraţii. De asemenea, erbicidele uşor solubile (2,4-D, dicamba, picloram) sunt uşor levigabile faţă de cele greu solubile, care sunt în general mai puţin levigabile.

Analiza relaţiilor dintre pesticide şi mediu este absolut necesară pentru realizarea celui mai bun compromis între ele şi acesta (table 3.6).

Tabel 3.6

Persistenţa diferitelor pesticide în soluri (după Alexander, 1979)

Grupa şi numele produsului		Persistenţa
Insecticide		
Organofosforice	Parathion	16 ani
Organoclorurate	Aldrin	15 ani
	Cloran	15 ani
	DDT	15 ani

	Endrin Heptaclor Lindan	14 ani 14 ani 14 ani
Erbicide		
Derivaţi ai acidului Fenoxi-fenoxi-propionic 2,4,5,T		 6 luni
Triazine	Propazin Simazin	2-3 ani 2 ani
Uree substituită	Diuron Monuron	15 ani 3 ani
Piridine clorurate	Pichloran	5 ani

Poluarea cu reziduuri speciale provine parţial de la spitale, unităţi de cercetare etc. şi trebuie avută permanent în vedere pentru a urmări inactivarea poluanţilor.

Reziduurile solide datorită cantităţilor mari şi a compoziţiei chimice bogate în germeni substanţe chimice şi radioactive reprezintă unul dintre poluanţii cei mai importanţi motiv pentru care colectarea, evacuarea şi prelucrarea (neutralizarea) prin depozitare, compostare, tratare în camere biotermice, incinerare etc. reprezintă acţiuni de mare însemnătate şi responsabilitate civică.

b) Poluarea cu reziduuri lichide

Poluarea cu reziduuri lichide s-a extins odată cu creşterea cantităţilor de ape reziduale care au o compoziţie foarte variată.

Sursele de poluare cu reziduuri lichide sunt reprezentate de:

- apele fecaloid menajere
- apele reziduale industriale
- apele reziduale zootehnice
- apele reziduale meteorice
- apele reziduale incomplet epurate
- reziduurile petroliere
- ţiţeiul şi produsele petroliere şi chimice.

Apele reziduale fecaloid-menajere provin din locuinţe şi instituţii publice. Compoziţia lor este caracteristică şi influenţată de nivelul consumului de apă. Ritmul producerii nu este constant având două

maxime, unul dimineaţa şi altul seara. Potenţialul poluant al apelor fecaloid menajere este determinat de conţinutul în:

- substanţe organice (dejecţii, resturi de la spălarea corpului, locuinţelor, pregătirea hranei);
- microorganisme (inclusiv patogene), dejecţii, secreţii, spută etc;
- substanţe chimice (detergenţi, pesticide).

Apele reziduale industriale inclusiv radioactive provin din procesele tehnologice şi activităţile de igienizare a unităţilor. Compoziţia lor este foarte variată şi determinată de specificul de producţie al unităţilor (chimică, industrie alimentară, siderurgică etc.) fiind în consecinţă organică, anorganică sau mixtă; toxică sau netoxică; infecţioasă sau neinfecţioasă.

Apele reziduale zootehnice provin din unităţile de creştere şi îngrăşare a animalelor. Compoziţia acestora este asemănătoare cu cea a apelor fecaloid menajere dar au o concentraţie de poluanţi mult mai mare.

Apele reziduale meteorice deşi prezintă un rol important igienic sunt surse de poluare naturală datorită potenţialului lor negativ(pot conţine germeni patogeni, substanţe toxice şi suspensii dintre cele mai variate)

Apele reziduale incomplet epurate rezultă de la staţiile de epurare existente necorespunzător proiectate sau exploatate.

Precipitaţii acide sunt o consecinţă a poluării atmosferei. Unele gaze formează cu apa din atmosferă compuşi cu însuşiri acide care, după ce ajung pe pământ sub formă de precipitaţii sau sub formă de gaze, acţionează asupra ecosistemului natural, direct sau indirect. Acţiunea directă se manifestă sub formă de gaz, iar cea indirectă priveşte transformările fizico-chimice şi biologice ce se produc în sol şi bazine de apă după căderea precipitaţiilor acide.

Termenul de *precipitaţii acide* are o semnificaţie relativă, deoarece precipitaţiile au caracter acid şi în absenţa contaminării atmosferei cu gaze poluante de provenienţă antropogenă, în asemenea situaţii precipitaţiile având pH-ul în jur de 5,6 datorită acidului carbonic, care se formează la contactul moleculelor CO_2 cu H_2O în atmosferă. Gazele şi pulberile degajate în atmosferă din diverse activităţi umane (SO_2, NO_x) produc acizi mai puternici decât acidul carbonic (azotic şi sulfuric), coborând pH-ul precipitaţiilor la 4,0 şi, în cazuri izolate, până la 3 şi chiar 2 (Răuţă şi Cârstea, 1983; Brady, 1996).

Principalele gaze poluante cu însuşiri acide sunt anhidrida sulfuroasă (SO_2), oxizii de azot (NO_x), acidul fluorhidric, compuşii fluoruraţi şi acidul clorhidric gazos.

Anhidrida sulfuroasă rezultă din combustia agenţilor termici care conţin sulf (cărbuni de pământ inferiori, huile, lemn, produse petrolifere) şi din activităţi industriale. Emanaţiile industriale de SO_2 din anul 2000 se cifrau, pe plan mondial, la circa 80 milioane tone SO_2 care, pe o cale sau alta, au ajuns pe sol şi plante. Cantităţile de gaze poluante sunt mari în vecinătatea surselor poluatoare şi scăzute sau lipsesc în zone îndepărtate.

Oxizii de azot şi amoniacul provin în atmosferă din surse naturale şi din surse antropogene. Principala sursă naturală este descompunerea microbiană a materiei organice din soluri şi grămezi de resturi vegetale, cu formarea de oxid de diazot (N_2O), monoxid de azot (NO) şi dioxid de azot (NO_2), la care se adaugă volatilizarea NH_3 provenit din diverse putrefacţii. Sursele antropogene sunt diverse industrii, în primul rând cele producătoare de îngrăşăminte cu azot, apoi combustia lemnului şi dejecţiile animale şi umane. Amestecul de oxizi de azot se notează NO_x, Anual trec în atmosferă circa 80 milioane tone N sub formă de NH_3 şi 5 x 10^8 tone NO_x, la nivelul întregii planete (Lixandru, 1993).

Acidul fluorhidric (HF) şi compuşii fluoruraţi apar în atmosferă sub formă de gaze sau particule solide.

Acidul clorhidric apare ca poluant atmosferic de la industriile care-l folosesc pentru clorurarea anumitor compuşi organici (metan, benzen etc).

Precipitaţiile constituie principalul colector al gazelor poluante din atmosferă, pe care le aduc pe sol. Acidifierea lor nu este proporţională cu cantitatea de gaze acide degajate în atmosferă, deoarece peste 70 % din acizii solubilizaţi în precipitaţii formează săruri cu amoniacul şi cu alţi cationi degajaţi sub formă de gaze sau suspensii în atmosferă.

Precipitaţiile acide acţionează asupra solurilor în sensul acidifierii lor, ceea ce înseamnă înlocuirea treptată a ionilor Ca^{2+}, Mg^{2+}, K^+, Na^+ de la complexul coloidal cu ioni de hidrogen.

Acidifierea solului schimbă profund mobilitatea ionilor Al^{3+}, Fe^{2+} şi Mn^{2+}, care trec în soluţia solului în concentraţii toxice pentru plantele cultivate, dacă nu se întreprind măsuri de corectare a reacţiei acide prin aplicarea de amendamente calcaroase (tabelul 3.7). Aluminiul devine nociv la pH sub 5,5, iar Mn^{2+} la pH sub 5. Se manifestă, totodată, insuficienţa de Ca şi Mo în nutriţia plantelor. La lucernă, o specie foarte sensibilă la aciditate, fixarea simbiotică a azotului conduce la scăderea pH sub 6, iar procesul de nitrificare a NH_3 se micşorează mult la pH 5,5, pentru ca să înceteze la pH între 5,5-4.

Tabelul 3.7

Modificarea unor însuşiri ale solului sub influenţa gazelor degajate în atmosferă de fabricile de îngrăşăminte şi fibre sintetice de la Roznov-Săvineşti şi efectul asupra creşterii plantelor de porumb (după Lixandru şi colab., 1981)

Plantele de porumb	pH H_2O	me/100g			Mn ppm	S-SO_4 ppm	N-min ppm *)
		S_B	A_s	Al mobil			
Dispărute	3,8	3,6	7,2	6,8	100	933	300
Moderat crescute	5,6	7,8	3,0	2,8	10	252	55

*) N-min = N-NO_3+N-NH_4

Modificările apărute în sol exprimă gravitatea fenomenului. Asemenea modificări se pot datora şi aplicării îngrăşămintelor cu însuşiri potenţial acidifiante (sulfat de amoniu, azotat de amoniu, uree) a căror acţiune poate fi mai pronunţată decât cea produsă de gazele acidifiante, fenomen despre care s-a vorbit ceva mai sus.

Precipitaţiile acide contribuie la solubilizarea unora dintre metalele grele, printre acestea cadmiul, care devine uşor accesibil plantelor şi poate fi şi uşor levigat sau deplasat în iazuri. Creşte gradul de poluare a produselor vegetale cu metale grele.

Solurile prezintă un sistem tampon ce se opune modificărilor rapide de pH, însă apele din iazuri şi bazine de acumulare (lipsite de un sistem tampon) pot suferi un impact puternic datorită precipitaţiilor acide, care prin inputul repetat de acizi îşi pot modifica pH-ul până la 4-4,5, nefavorabil vieţuirii peştilor.

Efectele precipitaţiilor acide pot fi controlate prin limitarea poluanţilor atmosferici folosind tehnologii industriale modeme de reţinere şi purificare a gazelor degajate şi prin aplicarea de amendamente calcaroase pe solurile al căror pH a scăzut sub limita tolerată de plantele cultivate.

Poluarea cu ţiţei, produse şi reziduuri petroliere. Dezvoltarea industriei petroliere, atât a celei extractive cât şi a celei prelucrătoare, inclusiv transportul petrolului şi al produselor petroliere, e însoţită uneori de apariţia unor fenomene secundare, neprevăzute, cu efecte mai mult sau mai puţin dăunătoare asupra mediului înconjurător şi vieţii omului. Unul dintre aceste fenomene este poluarea solului cu reziduuri petroliere, cu sau fără apă sărată, ca şi cu alte produse reziduale rezultate de la activităţile de

exploatare şi extracţia ţiţeiului. La acestea adăugându-se pierderile din conducte care transportă ţiţei sau produse petroliere.

În zonele de extracţie şi prelucrare a petrolului şi în cele ce servesc la transportul şi prelucrarea produselor petroliere se întâlnesc inevitabile scăpări de produse din petrol, în cantităţi variabile, uneori însoţite de apă sărată provenite din amplasamente, care stagnează la suprafaţa solului. Asemenea reziduuri modifică evident proprietăţile fizico-chimice şi biologice ale solului prin impermeabilizare, împiedicarea circulaţiei aerului din atmosferă în sol şi invers, ceea ce opreşte activitatea microorganismelor aerobe, iau naştere procese de reducere, de asfixiere a sistemului radicular, ceea ce conduce în cele din urmă la uscarea plantelor.

Petrolul brut este un amestec complex de hidrocarburi care, prin conţinutul lor ridicat în carbon, influenţează negativ activitatea microbiană a solului şi respectiv nutriţia plantelor. În funcţie de natura produsului poluant se modifică şi proprietăţile fizico-chimice şi biologice ale solului.

Reziduurile petroliere deversate pe terenurile agricole se infiltrează foarte anevoios în sol, acumulându-se în cea mai mare parte în primii centimetri de strat de la suprafaţă. Remedierea însuşirilor fizico-chimice şi biologice ale solului poluat se face printr-o succesiune de măsuri ce constau în îndepărtarea urgentă a ţiţeiului acumulat la suprafaţa solului şi apoi a stratului subţire de 1-3 cm sol îmbibat cu reziduuri petroliere, operaţiune numită „decopertare". Solul decopertat este depozitat pe platforme tehnologice de compostare în scopul biodegradării petrolului. Se adaugă cantităţi mici de îngrăşăminte cu azot şi se creează condiţii optime de aerisire şi umiditate pentru dezvoltarea microorganismelor. După 3-4 luni de compostare, solul este purificat în bună parte de reziduurile petroliere, putând fi împrăştiat pe terenul de pe care a fost îndepărtat.

În ţara noastră, ca urmare a poluării solurilor şi a apelor freatice cu ţiţei, produse şi reziduuri petroliere, săruri solubile şi sodiu schimbabil, mari suprafeţe de teren au fost scoase din circuitul agricol şi silvic.

Sursele de poluare cu poluanţi organici proveniţi din ţiţei

În activitatea de exploatare a ţiţeiului se vehiculează separat sau amestecate în diverse proporţii ţiţei şi apă sărată cu diferite concentraţii de săruri, precum şi alte produse reziduale petroliere.

Din cauze atât obiective cât şi subiective produsele respective pot ajunge pe sol şi în sol producând poluarea acestuia. Însă, ele pot ajunge şi în râuri, văi şi canale de aducţiune existente în zonă, precum şi în apele freatice, poluându-le, degradând flora şi microflora, mezo- şi microfauna

acestora. La rândul lor aceste ape, constituind surse pentru irigaţii, fac ca reziduurile petroliere să ajungă şi pe această cale pe terenurile agricole, afectându-le la o scară şi mai mare.

Gradul de poluare al solului creşte când, concomitent cu poluarea cu ţiţei şi reziduuri petroliere are loc şi poluarea cu ape uzate, sărate, capabile să provoace şi o salinizare puternică a solurilor, transformându-le uneori în soluri cu proprietăţi de solonceacuri propriu-zise. În condiţiile unei astfel de poluări, solul devine practic neproductiv, fiind scos complet din circuitul economic.

Activitatea de extracţie a ţiţeiului se desfăşoară folosindu-se instalaţii şi amenajări de extracţie care ocupă diferite suprafeţe.

În principiu, fiecare amplasament de sondă în producţie este format dintr-un careu de circa 900-1200m^2 delimitat de un dig jos de pământ şi este deservit de un drum de acces, o reţea electrică suspendată, conducte sub presiune şi cabluri pentru supravegherea automată, îngropate la adâncimi de 60-80 cm, multe dintre ele aflându-se la suprafaţa solului sau la adâncimi superficiale.

Amplasarea sondelor este neordonată, traseul reţelelor electrice, conductelor şi cablurilor formând o reţea cu atât mai densă, cu cât este mai mare densitatea sondelor. Cele mai multe dintre traseele conductelor şi cablurilor îngropate nu sunt cunoscute de către cei ce le exploatează.

Circulaţia utilajelor grele, lucrările de construcţie necesare activităţii de extracţie, prelucrare şi transport, existenţa lucrărilor abandonate afectează proprietăţile solului.

Pe lângă ocuparea propriu-zisă a terenului se aduc prejudicii prin diminuarea capacităţilor de exploatare agricolă datorită fragmentării parcelelor şi micşorării accesibilităţii pentru utilajele agricole.

De asemenea ţiţeiul produce îmbâcsirea solului şi mărirea aderenţei agregatelor de sol la uneltele agricole, ceea ce duce la îngreunarea executării lucrărilor agricole, acest fapt traducându-se în consum mărit de carburanţi, uzura utilajelor, deci cheltuieli sporite.

Prin urmare o clasificare a tipurilor de poluare ar putea să ajute la stabilirea măsurilor de ameliorare a solurilor.

Tipuri de poluare din perimetrele afectate de poluarea cu compuşi organici proveniţi din ţiţei

În zonele respective există două tipuri de poluare: fizică şi chimică.

Poluarea fizică este pusă în evidenţă prin: tasarea solului şi excavaţii şi prin diminuarea suprafeţei arabile.

Acestea ţin de stricta organizare a muncii şi intră în responsabilitatea schelelor de producţie petrolieră şi gazeiferă.

Poluarea prin tasarea solului şi excavații este produsă de către utilajele de amenajare a careurilor de sondă, cele de forare sau cele de întreținere.

Diminuarea suprafețelor arabile are loc prin ocuparea suprafețelor de către rețelele de drumuri, linii electrice şi telefonice, conducte supra şi subterane, precum şi de densitatea amplasamentelor de sonde, depozite de materiale de construcții etc. Lucrările abandonate agresează solul prin: amplasamente betonate, diferite construcții, utilaje, gropi de noroi, de foraj sau cu reziduuri petroliere, diverse materiale, subansambluri metalice.

Poluarea fizică poale fi înlăturată prin unele măsuri administrative, de mai bună gospodărire a materialului de lucru, prin respectarea normelor de lucru în vigoare şi printr-o bună disciplină la locul de muncă.

Poluarea chimică se clasifică astfel: poluare cu țiței; poluare cu apă sărată; poluare mixtă.

Poluarea solului cu țiței

Pe parcursul activității de foraj-extracție, față de un proces tehnologic considerat ideal, pot interveni factori care să producă neajunsuri prin pierderile de țiței şi ajungerea acestuia pe terenurile agricole saú în cursuri de apă. Pentru reținerea eventualelor pierderi în cantități mai mici, în jurul sondelor se realizează careurile de sondă, un fel de bazine de pământ în care se rețin scăpările du țiței.

În cazul erupției necontrolate a sondei, când zăcământul este sub presiune, în funcție de durata erupției şi cantitatea de țiței deversată, careul de sondă poate reține sau nu această cantitate. Careul de sondă poate reține țițeiul şi în cazul scăpărilor de la racordurile şi vanele de la capătul de sondă. În cazul unor ploi abundente careurile se umplu şi deversează pe terenurile din jur. Pe un teren plan, țițeiul stagnează împreună cu apa de ploaie. După trecerea ploii, apa se infiltrează sau se evaporă, rămânând țițeiul. Pe un teren înclinat, după deversarea din careu, țițeiul urmează cotele cele mai joase (fire de vale, viroage) ajungând în cursurile de apă.

Dacă digurile care delimitează careul de sondă sunt din material permeabil sau nu sunt realizate la dimensiunile standard țițeiul se poate infiltra prin ele şi poate ajunge pe terenurile limitrofe.

În situația unei extracții controlate, țițeiul circulă de la sondă la separatoare, rezervoare de înmagazinare etc., prin conducte. Cu cât exploatarea zăcământului petrolier din zonă este mai intensă, cu atât rețeaua de conducte mai dezvoltată şi este inevitabil ca, din diverse cauze,

să se producă și și diverse defecțiuni ale acestora, așa încât adesea se văd zone poluate în lungul conductelor de țiței sau la ramificațiile acestora.

Rezervoarele de înmagazinare, deși sunt echipate cu supape de aspirație-respirație pentru evitarea suprapresiunii sau a depresiunii, sunt uneori supuse avariei prin spargere, așa cum s-a întâmplat în august 1991 la schelele Găiești și Poieni sau în 1993 la schela Brăila, încât a fost inevitabilă împrăștierea țițeiului pe sol și poluarea acestuia.

În cazul în care se impune înlocuirea unui tronson de conductă spartă sau schimbarea unor racorduri sau robineți stricați, se deversează pe sol cantitatea de țiței cuprinsă între doi robineți - amonte și aval. Deoarece aceștia sunt la mari distanțe intre ei, cantitatea de țiței este și ea importantă.

Solurile poluate cu țiței prezintă la suprafață o pojghiță de țiței densă, compactă, lucioasă, care împiedică în foarte mare măsură desfășurarea proceselor de infiltrare a apei în sol, de circulație a acesteia, schimburile de substanțe gazoase (oxigen, bioxid de carbon, hidrogen sulfurat etc.) între sol și atmosferă, favorizând astfel dezvoltarea intensă a proceselor de reducere, cu eliberarea unor toxine, care produc asfixierea rădăcinilor și moartea plantelor. Efectul imediat ce se produce după poluarea naturală sau aplicarea țițeiului pe teren este reducerea schimbului de aer și apă între sol și atmosferă (Stebbings, 1970).

Pe terenurile poluate cu țiței nu crește nici o specie de plantă agricolă sau silvică, nici măcar buruieni. După Zwerman și de Haan (1973), citați de Răuță și colab. (1986) „viața plantelor începe să fie afectată când cantitatea de țiței este mai mare de 1 kg/m^2".

După deversare, la contactul țițeiului cu solul, se produc se produc modificări ale proprietăților fizice, chimice și biologice ale solului, având loc următoarele fenomene:

1. Volatilizarea compușilor ușori ai țițeiului.

2. Stratificarea pe profilul solului; componenții mai polari, în special asfaltenele, rămân la suprafața solului formând o peliculă compactă care împiedică schimbul gazos între sol și atmosferă și care nu permite circulația normală a apei, creându-se astfel condiții nefavorabile, de anaerobioză, de reducere.

3. Migrarea pe profilul solului; pătrunderea țițeiului și reziduurilor petroliere pe profilul solului, adâncimea la care ajung depinzând de intensitatea poluării, textura și densitatea aparentă a solului. Pe parcursul migrării are loc o distribuție selectivă pe profil în funcție de polaritatea componenților: hidrocarburile saturate pătrund la adâncimi mai mari,

urmate de cele aromatice, iar asfaltenele, aşa cum s-a arătat mai înainte, rămân în partea superioară a profilului de sol.

Întrucât ţiţeiul şi reziduurile de petrol au un conţinut mare de carbon organic şi un conţinut mic de azot, raportul C/N din sol creşte cu mult peste valoarea normală pentru sol, ceea ce face ca azotul să devină factor limitativ atât pentru plante cât şi pentru microorganisme.

În lipsa oricăror tratamente, o parte importantă din hidrocarburi dispare lent sub acţiunea fenomenelor naturale ca evaporarea, fotooxidarea, dizolvarea, biodegradarea etc.

Dacă deversarea este de mică durată şi cu debit mic, influenţa asupra solului este minimă, lucrările agricole, precipitaţiile şi uscăciunea verii reuşind să descompună hidrocarburile. Cu cât frecvenţa şi debitul deversărilor în acelaşi loc creşte, cu atât balanţa proceselor se modifică în sensul scăderii aerisirii solurilor, dezvoltării proceselor anaerobe şi afectării sistemului radicular al speciilor cultivate. Acolo unde stagnările devin persistente are loc alcalizarea puternică a solurilor şi/sau formarea unui strat gros de până la 1m de sol impregnat cu hidrocarburi în care se desfăşoară procese anaerobe şi de acidifiere intense.

Poluarea solului cu apă sărată

În procesul de extracţie al ţiţeiului se foloseşte apă care, pompată sub presiune în zăcământ, favorizează ascensiunea ţiţeiului. Acesta este amestecat cu apa de zăcământ, care datorită dizolvării unor depozite subterane, este de fapt o soluţie de apă şi săruri. După separarea de ţiţei în separatoare şi în instalaţiile de dezemulsionare, apa rezultată conţinând săruri în diverse concentraţii este dirijată către staţiile de epurare.

Indiferent de sursa din care a provenit, apa sărată se infiltrează cu viteze diferite, în funcţie de textura solului, constatându-se o salinizare intensă până la adâncimea de 115 cm, ceea ce arată gravitatea acestui tip de poluare. Chiar în cazul când se constată o poluare moderată până la 120 cm, se impune o activitate îndelungată de spălare intensă a sărurilor de pe profilul de sol.

Însuşirile chimice ale solurilor poluate cu apă salină de zăcământ sunt foarte importante, nu numai pentru că au determinat deteriorarea stării de calitate a solului, dar şi pentru că sunt legate implicit de procesul de ameliorare. Pe de altă parte, ele au contribuit indirect la accentuarea aspectelor negative ale însuşirilor fizice ale solurilor prin saturarea complexului adsorbtiv al acestora cu Na^+ schimbul determinând astfel înrăutăţirea porozităţii, a permeabilităţii, a stării lor de afânare etc.

Conţinutul de săruri solubile variază de la un loc la altul la suprafaţa solului, cât şi pe profilul acestuia, în funcţie de concentraţia

iniţială în săruri solubile a apei saline, precum şi de o serie de condiţii determinate de însuşirile fizice ale solului. În general, în componenţa sărurilor solubile predomină NaCl, astfel încât, în aceste cazuri, tipul de salinizare a solurilor este cloruric.

Conţinutul de Na^+ schimbabil este cea mai importantă însuşire chimică a acestor soluri căci este şi cea mai dăunătoare pentru culturile agricole, deoarece depăşeşte uneori chiar până la de două ori valorile maxime ale acestui element în solurile naturale (soloneţuri), ele însele nefavorabile dezvoltării plantelor.

Datorită conţinutului ridicat în Na^+ în orizonturile superioare (peste 15%), solurile acestea au devenit soluri alcalice, prin procese de poluare cu ape saline, iar pentru că acest conţinut se găseşte în primii 15-20 cm, gradul de alcalizare este puternic.

Valoarea pH a solurilor în orizontul de la suprafaţă - slab salinizat şi puternic alcalizat - este cuprinsă, în 70% din cazuri, între 5,95-6,50 reacţia fiind considerată slab acidă, iar în restul cazurilor este cuprinsă între 6,5-7 reacţia fiind apreciată între slab acidă şi neutră; doar în situaţia orizonturilor superioare moderat salinizate, aceasta are valori cuprinse între 8,1-8,7 fiind apreciată slab alcalină şi alcalină. În orizonturile subiacente însă (până la 100 cm), încărcate dublu şi chiar triplu cu săruri solubile (0,45-0,61%), faţă de orizontul superior, valorile pH scad la 4,5-4,7 solul fiind considerat în aceste orizonturi puternic acid. Conţinutul în H^+ schimbabil, care ar putea explica aciditatea puternică a acestor orizonturi, are frecvent valori în jur de 6 me/100 g sol, iar gradul de saturaţie în baze (V%), tot în mod frecvent, are valori în jur de 80% (Toti şi colab., 1987).

Adâncimea de acumulare maximă a sărurilor solubile este variabilă şi determinată de una sau mai multe din următoarele cauze:

- concentraţia variata în săruri solubile a apei saline;
- intervalul de timp scurs de la data poluării, care a influenţat proporţional migrarea şi acumularea acestora în adâncime;
- permeabilitatea uşor diferită a orizonturilor solului;
- dinamica regimului percolativ sau alternant percolativ al solului în momentul recoltării probelor de sol, determinată de caracteristicile regimului pluvial în perioada imediat anterioară.

Nivelul adâncimii la care se află acumularea maximă de săruri are deosebită importanţă, deoarece sub acest nivel trebuie executate drenurile de evacuare a apelor de spălare, încărcate cu săruri dizolvate, în vederea evacuării lor spre emisarul stabilit.

Din punct de vedere chimic, ţiţeiul, produsele petroliere şi chimice sunt amestecuri complexe de hidrocarburi (98%), aparţinând următoarelor clase:

- hidrocarburi saturate aciclice (alcani);
- hidrocarburi saturate ciclice (cicloalcani);
- hidrocarburi aromatice mononucleare;
- hidrocarburi aromatice polinucleare condensate.

În tabelul 3.8 se prezintă compoziţia medie a reziduurilor de petrol care interesează prin efectul global pe care îl determină acestea.

Tabel 3.8

Compoziţia medie a reziduurilor de petrol (după Toti şi colab.)

Component	Ţiţei	Benzine	Reziduu de la rafinărie
Alcani (parafine) Hexadecan	15-30%	25-68%	21%
Cicloalcani (naftene) Ciclohexan	30-50%	5-24%	-
Aromatice (benzenice) Benzen	5-24%	7-55%	49%
Asfaltene (compuşi heterociclici cu O.,S,N) Naftalen	2-15%	0,1%	30%

Cele mai importante proprietăţi ale petrolului, din punctul de vedere al interacţiunii cu solul sunt:

- starea de agregare – amestec de compuşi lichizi în care sunt dizolvaţi compuşii solizi şi gazoşi;

- caracterul hidrofob – respinge moleculele de apă, este miscibil cu apa, formează o peliculă superficială;

- conţinutul ridicat de carbon organic (până la 85%);

- raportul C/N foarte mare.

Toate aceste proprietăţi determină interacţiuni specifice ale reziduurilor de petrol cu solul, producând modificarea caracteristicilor fizice, chimice şi biologice ale solului.

Efectul imediat al poluării solului cu petrol se reflectă în însuşi perturbarea activităţii microbiene din sol. Astfel, în primele săptămâni după deversare, în funcţie de intensitatea poluării are loc reducerea activităţii microbiologice în sol, situaţie confirmată de analizele privind respiraţia solului (degajare de CO_2) şi activitatea enzimatică (dehidrogenazică).

3.2.3. Surse de poluare cu metale grele

În afară de sursele menţionate anterior, metalele grele îmbogăţesc ecosistemul agricol şi datorită anumitor activităţi umane. Unele metale ajung în soluri sau pe plante deoarece se găsesc în îngrăşămintele, amendamentele sau pesticidele folosite în procesul de producţie, altele provin din pulberile şi gazele degajate în atmosferă de la diverse industrii şi din combustii. Pulberile şi gazele sunt purtate de curenţii de aer şi depozitate, în cele din urmă, pe plante, pe sol sau în apele de suprafaţă.

Solurile conţin în mod natural cantităţi variabile de metale grele, în funcţie de roca parentală şi de alţi factori. Limitele normate sunt date în tabelul 3.9, dar în literatură pot fi întâlnite şi altele. În ultimele decenii este luat în seamă ca nociv şi taliul, a cărui prezenţă în soluri este între 0,01-0,5 ppm Tl. Din categoria metalelor grele fac parte şi stronţiul, ruteniul şi cesiul.

Tabel 3.9

Limitele conţinutului normal şi conţinutului tolerabil din anumite elemente în solurile cultivate (după Kloke, 1984)

Elementul	Limite normale, ppm	Conţinut tolerabil, ppm	Elementul	Limite normale ppm	Conţinut tolerabil, Ppm
As	2-20	20	Cu	5-20	100
Pb	0,1-20	100	Mo	1-5	5
B	5-30	25	Ni	10-50	50
Br	1-10	10	Hg	0,1-1	5
Cd	0,1-1	5	Se	0,1-5	10
Cr	10-50	100	V	10-100	50
F	50-200	200	Zn	10-50	300
Co	1-10	50	Sn	1-20	50

Mai jos ne vom referi succint la principalele surse de poluare cu metale grele şi cu unele nemetale.

Cărbunii de pământ utilizaţi drept combustibil contribuie la poluarea mediului cu metale grele. Lignitul conţine, în medie, 3000 mg Mg, 9 mg Cr, 5400 mg Fe, 2,6 mg Co, 5 mg Ni, 2,5 mg Cu, 0,07 mg Cd, 9 mg Pb şi 0,26 mg Hg pe kg de substanţă fizică. În huilă se găsesc cantităţi ceva mai mari din unele metale grele decât cele menţionate la lignit.

Lignitul de la Işalniţa conţine circa 51 ppm Cu, 62 ppm Zn, 27 ppm Pb, 18 ppm Co, 55 ppm Ni şi 130 ppm Cr, fiind ceva mai bogat în unele metale grele faţă de lignitul din Germania (Mocanu şi colab., 1999).

În gazele şi pulberile ce rezultă de la arderea cărbunilor se află cantităţi de zeci de ori mai mari decât în cărbuni. Aceştia mai conţin 0,37-1,92 % sulf, care la ardere trece în atmosferă sub forma de SO_2.

Gazele degajate în atmosferă din activitatea turnătoriilor, a fabricilor de ciment sau aluminiu, de la cele de îngrăşăminte chimice etc. conţin tone de elemente metalice, care sunt purtate de curenţii de aer până ajung pe sol şi plante. În fiecare sursă de gaze poluante sau de deşeuri solide şi lichide predomină doar unele din metalele grele.

Arsenul se găseşte în roci care conţin ionul fosfat (PO_4^{3-}) şi este prezent ca impuritate în detergenţii şi ingrăşămintele care derivă din aceste roci.

Plumbul se foloseşte ca aditiv în benzine; după arderea acesteia în motoarele autovehiculelor uşoare, gazele evacuate prin ţevile de eşapament se depun pe plantele şi solul din apropierea căilor rutiere. Pe lângă compuşi fără acţiune toxică (H_2O vapori, H_2, N_2, O_2, CO_3), în asemenea gaze se află şi compuşi cu diverse grade de nocivitate, cum sunt oxizii de azot (NO, NO_2), SO_2, HCl, HBr, H_2SO_4, HNO_3, aldehide, diverse hidrocarburi saturate şi nesaturate şi, în fine, anumiţi compuşi solizi ai plumbului [PbO, $PbCl_2$, $PbBr_2$, $PbSO_4$, $Pb_3(PO_4)_2$] etc. La o circulaţie de 1000 autovehicule pe oră se elimină prin gazele de eşapament circa 260 kg Pb pe km de şosea şi an. Depunerile pe plantele situate în primii 5 m de la şosea variază între 50-100 mg Pb pe kg de substanţă uscată, la distanţe mai mari conţinutul scăzând mult până devine abia perceptibil prin analize la 100 m distanţă de şosea. Frunzele late reţin mai mult Pb decât cele erecte şi lucioase, iar rădăcinoasele şi bulboasele (morcov, ceapă, sfeclă) nu acumulează Pb în partea lor comestibilă, chiar dacă solul este puternic poluat. Plumbul formează compuşi greu solubili în sol, de aceea toxicitatea lui nu s-a constatat nici la 1000 ppm Pb în sol (Bovay, 1980). Ploile îndepărtează între 30-65 % din Pb depus pe frunze.

Plumbul poate ajunge în sol şi cu gazele şi pulberile degajate de industriile ce produc oţel şi fier, apoi prin nămolurile de canalizarea oraşelor folosite ca îngrăşământ, care de multe ori sunt bogate în metale grele.

Solurile din perimetrul oraşelor mari conţin peste 100 ppm Pb (aceasta fiind limita maximă convenţional permisă în soluri), în vecinătatea străzilor şi a bulevardelor intens circulate de autovehicule mici, în solurile din vecinătatea străzilor puţin circulate şi în parcuri

conţinutul fiind de 10-55 ppm Pb, cum au remarcat cercetările efectuate în oraşul Timişoara (Ianoş şi Iliş, 2000).

Compuşii cu fluor degajaţi în atmosferă provin de la industria aluminiului, a sticlei şi ceramicii, a acidului fluorhidric şt a îngrăşămintelor cu fosfor. Aceştia se pot afla în formă gazoasă (HF, SiF_4, H_2SiF_{fi}) sau ca pulberi şi aerosoli (NaF, Na_3AlF_6, AlF_3). Cercetările au demonstrat că poluanţii atmosferici cu fluor produc arsuri pe frunzele şi fructele pomilor când depăşesc anumite concentraţii în aer.

Fluorul din sol se află în compuşi greu solubili, de tipul apatitei, Ca_5PO_3F, iar în îngrăşămintele simple cu fosfor şi în cele complexe se află şi compuşi solubili cu fosfor. Superfosfatul simplu conţine 1-1,5 % F total, îngrăşămintele complexe conţin 0,5-1 % F, în fosfogips se află 0,25-0,6 % F, însă fluorul din acestea nu poate deveni dăunător plantelor. Prin urmare, fluorul din sol nu este nociv pentru plante decât accidental.

Sensibilitatea plantelor la excesul de fluor din aer depinde de specie şi vârstă. Conţinutul de 20-30 mg F/kg de frunze substanţă uscată constituie o limită superioară de la care începe intoxicarea ţesutului vegetal cu fluor.

Mercurul rezultă din pesticide, de la obţinerea polimerilor sintetici, din metalurgie; *nichelul* apare în deşeurile rezultate de la combustia cărbunilor fosili, de la arderea gazolinei, de la fabricarea bateriilor, din aliaje etc. în fine, zincul provine ca poluant de la oţelării şi de la galvanizarea fierului, de la industria cauciucului şi din nămolurile de canalizare folosite ca îngrăşământ.

Menţionăm câteva repere privind nămolurile de canalizare folosibile ca îngrăşământ. Apele uzate de la canalizarea oraşelor trec obligatoriu printr-o staţie de epurare pentru igienizare şi reţinerea fracţiunii solide ce formează *nămolul de canalizare.* Acesta poate fi utilizat ca îngrăşământ, cu respectarea următoarelor condiţii: conţinut de metale grele sub anumite limite şi absenţa germenilor patogeni. Printr-o fermentare anaerobă în metantancuri sunt distruşi cei mai mulţi din germenii patogeni, apoi, prin zvântare pe paturi din beton, umiditatea lor scade la 80 %, ca la gunoiul de grajd.

Pe plan internaţional s-au stabilit limite maxime de metale grele admise în nămolurile de canalizare utilizabile ca îngrăşăminte (tabelul 3.10). În oraşele lipsite de industrii poluatoare cu metale grele şi acolo unde apele industriale sunt prelucrate separat de cele comunale, se obţin nămoluri cu conţinut scăzut de metale grele.

Tabel 3.10

Conţinutul de metale grele din nămolurile de canalizare şi limitele permise în soluri şi nămoluri (mg/kg s.u., după Valufa, Germania, 1986, completat)

Elementul	Maxima permisă în nămol	Limite în nămoluri	Media în nămoluri	În gunoiul de grajd	Maxima permisă în sol
Pb	1200	1-14800	160	16	100
Cd	20	<0,1-190	4	1	3
Cr	1200	1-15800	90	56	100
Cu	1200	2-9221	330	62	100
Ni	200	1-4342	40	29	50
Hg	25	<0,1-144	2,5	0,2	2
Zn	300	11-23900	1320	71	300

Nămolurile de canalizare nu pot fi considerate în primul rând îngrăşăminte cu azot deoarece consumul specific de azot al plantelor este mai mare decât cel de fosfor, iar în nămolurile de canalizare raportul este în favoarea fosforului. De exemplu, consumul specific al gramineelor păioase este de 25-30 kg N pe tona de boabe, iar cel de fosfor este doar de 4,5- 7 kg P pe tonă, ori în nămolurile de canalizare raportul N:P este, de cele mai multe ori, în favoarea fosforului.

3.2.3.1. Reţinerea si mobilitatea metalelor grele în soluri

După ce au ajuns în sol prin aplicarea de îngrăşăminte, amendamente, pesticide, dar mai ales prin poluanţii atmosferici, metalele grele sunt angajate în diverse reacţii cu constituenţii solului. Natura particulelor minerale, conţinutul de humus, pH-ul, precipitaţiile etc. sunt factori ce influenţează procesele de reţinere sau de deplasare a acestora din stratul arat. Conţinutul ridicat de oxizi şi hidroxizi de fier, mangan şi aluminiu, de sulfuri, carbonaţi şi fosfaţi contribuie în mod deosebit la precipitarea metalelor grele. Complecşii formaţi de metalele grele cu constituenţii materiei organice îşi aduc şi ei contribuţia la mobilitatea metalelor grele.

În funcţie de solubilitate şi de procesele fizico-chimice în care sunt angajate, metalele grele din soluri se pot afla în următoarele forme de accesibilitate pentru plante:

a) solubile în soluţia solului şi uşor accesibile plantelor;

b) forma schimbabilă, uşor accesibilă plantelor;

c) forma legată fizico-chimic de humus sau sub forma de complecşi organo-metalici, accesibilă plantelor;

d) compuşii stabili formaţi cu oxizii şi hidroxizii de fer, mangan şi aluminiu din sol sunt puţin solubili şi puţin accesibili plantelor;

e) forma reziduală reprezentată de compuşii insolubili în solvenţii folosiţi la extracţia formelor precedente, în care metalele grele au precipitat în prezenţa particulelor de carbonaţi, fosfaţi sau sulfuri, din acestea metalele grele fiind foarte greu sau deloc accesibile plantelor.

Solubilitatea şi mobilitatea metalelor grele din soluri depinde în primul rând de pH-ul mediului şi de potenţialul redox, care este o mărime asemănătoare pH-ului, folosită la caracterizarea proceselor de oxidoreducere din sol.

În sisteme apoase, cationii metalelor grele suferă procesul de dizolvare şi de desorbţie de la particulele solide de sol, cu atât mai mult cu cât pH-ul este mai acid. Dacă pH-ul solului creşte, metalele grele sunt adsorbite sau precipită din nou, unele doar până la o anumită mărime a pH-ului, după care încep să se solubilizeze din nou.

Metalele din categoria tranziţionalelor şi a metaloidelor se întâlnesc în soluri ca oxianioni, a căror solubilitate în soluri variază invers decât a cationilor metalici, adică precipită sau sunt mai puternic adsorbite pe măsură ce pH-ul scade. Ca regulă generală, cationii metalelor grele precipită pe măsura creşterii pH-ului, iar anionii suferă un proces invers de solubilizare-insolubilizare în raport cu pH-ul. Astfel, arsenul apare în soluţia solului ca anion $H_2AsO_4^-$, reţinut la particulele de sol în mod similar anionilor ortofosforici, adică mai puternic pe măsura creşterii pH-ului. Toxicitatea arsenului este posibilă la concentraţii ridicate în soluţia solului şi la specii de plante sensibile. Aplicarea sărurilor de $ZnSO_4$, $FeSO_4$ sau $Al_2(SO_4)_3$ transformă arsenul solubil în compuşi insolubili, netoxici.

Procesele redox contribuie la acidifierea sau la alcalinizarea soluţiei solului. Când în sol au loc procese de reducere, pH-ul solului tinde să crească, şi invers când au loc procese de oxidare. În sistemele închise, aceste procese sunt în întregime reversibile.

Emanaţiile de gaze industriale, cele din traficul rutier, din exploataţiile miniere şi din arderea combustibililor solizi contribuie la acidifierea solurilor. Procesul are importanţă deosebită pentru solurile cu putere de tamponare scăzută în sensul acidifierii.

Deplasarea metalelor grele din stratul arat spre cele inferioare se face sub formă de ioni liberi sau de complecşi organici, prin infiltrare cu

apă din precipitații sau prin antrenarea gravitațională a solului pe crăpături în timp de secetă și prin canalele lăsate de insecte și rădăcinile putrezite.

Mobilitatea zincului depinde atât de pH-ul solului, cât și de conținutul de materie organică, de conținutul de fosfați și de cel de argilă, care-l rețin puternic.

Cadmiul este nociv pentru om și animale pentru că se acumulează ușor în produsele vegetale utilizabile ca hrană. Solubilitatea sa scade substanțial dacă pH-ul solului crește peste 6, de aceea aplicarea amendamentelor calcaroase pe soluri acide poluate este principalul mijloc de eliminare a posibilităților de a deveni nociv.

Plumbul este și el un element foarte nociv, care în organismele animale tinde să substituie funcțiile calciului. Ajuns în sol, el formează compuși stabili cu carbonații, sulfații sau cu oxizii de fer, de aluminiu și mangan, foarte puțin accesibili plantelor.

Contaminarea solurilor cu mercur este mai puțin întâlnită, totuși posibilă în cazul emanațiilor necontrolate, care-i permit trecerea în atmosferă sub formă de vapori. Și din stratul de sol de la suprafață, mercurul poate trece în atmosferă sub formă de vapori. Foarte grav este cazul când mercurul ajunge ca poluant în apele râurilor, iazurilor și bazinelor de acumulare. Aici, el suferă transformări cu participarea unor microorganisme din categoria streptococilor și stafilococilor, a lactobacililor și a anumitor fungii, cu formarea de compuși metilmercurici (MeHg). Metilarea are loc în condiții aerobe și anaerobe, însă procesul este mai puțin productiv în condiții anaerobe.

Odată formați, compușii metilmercurici sunt capabili să reziste stresului produs de factorii de mediu, putând fi degradați doar prin procese biofizice specifice.

În nămolurile de la canalizarea orașelor, mercurul se poate întâlni uneori în cantități ceva mai ridicate. În sol, Hg este relativ puternic reținut la particulele coloidale, încât nu poate fi antrenat de scurgeri, ci doar prin eroziune și deplasarea solului prin crăpături.

3.3. Poluanţii solului

3.3.1. Pesticide

Pesticidele sunt în mare parte substanţe chimice de sinteză. Numărul pesticidelor şi a altor produse de uz fitosanitar este de circa 670 grupate în 10 categorii:

- fungicide şi bactericide;
- insecticide;
- acaricide;
- nematocide şi sterilizanţi ai solului;
- rodenticide, moluscocide şi repelanţi;
- erbicide;
- defolianţi şi desicatori;
- regulatori de creştere;
- feromoni;
- produse diverse şi auxiliare.

Cele mai folosite substanţe în ordine descrescătoare sunt erbicidele, insecticidele, fungicidele etc. Procentele de folosinţă sunt aproximativ de 60%, 27%, 8%.

Fiecare pesticid are un nume în general, funcţie de caracteristicile fizico-chimice şi organismul asupra căruia acţionează.

Pesticidele pot fi clasificate astfel:

I. Insecticide şi bactericide.

1. Organice-clorurate: HCH, Linda Clordan, Heptaclor, Endosulfan (Thiodan);

2. Organo-fosforice: malation (Carbetox), dimetoat (Sinoratox), diclorvos (DDVP, Onevos), triclorfon (Onefon, Danex), diazinon (Diazinon), etion (Sintox), Paration, Diazol;

3. Carbamaţi: carbaril (Sevin), metomil (Lannate), carbofuran (Furadan), carbosulfan (Marshal);

4. Piretrine: deltametrin (Decis), permetrin (Ambush), cipermetrin (Ripcord, Cymbush), fenovalerat (Sumicidin), alfametrin (Fastac);

5. Diverse: polisulfura de bariu, fosfura de aluminiu, bromura de metil;

6. Biologice: *Bacilus thuringiensis* (Thuringin).

II. Fungicide.

1. Ditiocarbamaţi: zineb, propineb, ziram (Ziradin), maneb (Polyram), tiuram, mancozeb (Dithane M-45), metiram (Polyram combi);

2. Derivaţi carbamici şi benzimidazoli: benomil (Benlate), carbendazim (Bavistin), tiofanat metil (Topsin);

3. Dicarboximide: captan (Captadin), folpet (Folpan), iprodione (Rovral), procimidon (Sumilex);

4. Heterociclice diverse: chinometionat (Morestan), fenarimol (Rubigan);

5. Triazoli: rusilazol (Punch), clorfenoxitriazol (Bayleton), propiconazol (Tilt);

6. Derivaţi benzenici şi fenolici: dinocap (Karathane);

7. Diverse: pirazofos (Aftigan);

8. Amestecuri: Cuprafix (maneb + $CuSO_4$), Sandofan (oxadixil + oxiclorură de cupru), Ridomil (metalaxil + oxiclorură de cupru).

III. Erbicide.

1. Acizi fenoxialcan-carhoxilici: 2,4-D sare DMA, 2,4-D sare TMA, 2,4-D sare de izopropilamină, MCPA, MCPB;

2. Compuşi fenolici şi toluidine: trifluralin (Treflan), benfluralin (Bălan);

3. Carbamaţi: trialat (Avadex), EPTC (EPTAM, Eradicane), butilat (Diizocab), cicloat (Ro-Neet 6 E);

4. Triazine şi diazine: atrazin (Pitezin, Onezin), simazin (Gesatop, Simanex, Simadon), prometrin (Gesagard). Terbutrin (Igran, Terbutrex), metribuzin (Sencor), cianazin (Bladex);

5. Amide: alaclor (Lasso), propaclor (Ramrod), napropamid (Devrinol), metolaclor (Dual);

6. Diverse: dicamba (Banvel), bentazon (Basagran), fluazifopbutil (Fusilade), tricloracetat de sodiu (TCA), cicloxidin (Focus), oxadiazon (Ronstar), giufosinat (Basta), glifosat (Roundup), paraquat (Gramoxone), diquat (Reglone); dimetenamid (Frontier) din familia cloracetamide, este utilizat în culturile de porumb;

7. Amestecuri: Icedin (2,4-D sare DMA + dicamba), Banvel (MCPA + dicamba).

Toxicitatea ridicată a unora din ele pot provoca intoxicaţii directe la plante şi animale generatoare de modificări şi dereglări de echilibre.

Efectele secundare generate îndeosebi de acţiunea lor biologică, poate distruge nu numai organismele ţintă ci şi unele utile (reducerea biodiversităţii).

Datorită persistenţei îndelungate a unora din ele acestora li se oferă posibilitatea de a fi deplasate la distanţe mari mai ales prin circuitul apelor.

3.3.1.1. Insecticide organoclorurate

Acesta este un grup relativ mare de insecticide, cu structuri, proprietăţi si utilizări foarte variate. în general, sunt compuşi solizi, stabili, cu presiune scăzută de vapori, solubilitate foarte mică în apă şi caracter puternic lipofil. Unii dintre ei sunt foarte persistenţi în organisme si au metaboliţi stabili şi la fel de persistenţi. Acţiunea lor insecticidă este de contact şi de ingestie, rar de respiraţie; ei sunt toxici ai sistemului nervos. Caracteristică este tendinţa insecticidelor organoclorurate (cu excepţia metoxiclorului) de a se acumula în grăsimi.

Aceşti compuşi pot fi grupaţi în trei grupe importante: grupa DDT-ului şi analogilor lui, cea a insecticidelor ciclodienice clorurate (aldrin, dieldrin) şi a hexaclor ciclohexanului (HCH).

DDT-ul (diclorodifenil-tricloretanul) este folosit ca insecticid pentru combaterea insectelor dăunătoare în igienă şi agricultură.

Datorită solubilităţii sale scăzute în apă (< 1 mg/l) DDT-ul a fost condiţionat sub formă de concentrate emulsionabile, care sunt soluţii de DDT în lichide organice. Adăugate în apă formează o emulsie ce poate fi pulverizată pe culturi. Doza letală a DDT-ului depinde de specie: o concentraţie de - 17 ppb (µg/l) în apă este suficientă pentru a omorî larvele de ţânţari; în schimb DL_{50} pentru şobolani este de 113-450 mg/kg, ceea ce este considerată o toxicitate moderată. În multe ţări utilizarea DDT-ului a fost interzisă sau limitată.

Aldrinul, dieldrinul şi heptaclorul sunt exemple de insecticide organoclorurate derivaţi ai hexaclorciclo-pentadienei, obţinuţi prin sinteza „dien", de unde şi denumirea de insecticide dienice.

Aceşti compuşi sunt asemănători DDT-ului in ceea ce priveşte stabilitatea, caracterul lipofil şi solubilitatea scăzută în apă, dar diferă din punct de vedere al modului lor de acţiune. Sunt foarte toxici pentru mamifere, DL_{50} fiind în general între 40-60 mg/kg.

Hexaclorciclohexanul (HCH) a fost comercializat ca amestec de izomeri, dar mai ales sub forma izemerului β, cunoscut ca γ-HCH sau lindan.

γ-HCH are proprietăţi asemănătoare altor insecticide organoclorurate, dar este mai polar şi mai solubil în apă (7mg/l).

Concentratele emulsionabile de HCH au fost utilizate pentru controlul dăunătorilor din agricultură şi paraziţilor din zootehnie. A fost, de asemenea, utilizat pentru tratarea seminţelor (de cereale, de exemplu). Toxicitatea sa este moderată pentru şobolani, doza letală fiind (DL_{50}) de 60-250 mg/kg.

3.3.1.2. Insecticide organofosforice

Compușii organofosforici au proprietăți neurotoxice datorită abilității lor de a inhiba enzima acetilcolinesteraza (AChE), care hidrolizează acetilcolina, mediatorul chimic natural implicat în transmiterea impulsurilor nervoase. Au fost produși pentru două scopuri principale - pentru a fi utilizați ca insecticide și ca agenți de luptă. Sunt esteri organici ai acidului fosforic.

Majoritatea insecticidelor organofosforice sunt lichide cu caracter lipofil și volatilitate mai ridicată; câteva sunt solide. În general, sunt mai puțin stabili ca insecticidele organoclorurate și sunt mai ușor degradați de agenți chimici sau biologici. Astfel, ei au timpi de viață mici în diferitele compartimente ale mediului și riscurile pe care le prezintă sunt, în general, asociate unei intoxicații acute, de scurtă durată. Sunt mult mai polari și mai solubili în apă decât principalele tipuri de insecticide organoclorurate. Solubilitatea în apă prezintă variații mari, pentru unii dintre compuși fiind apreciabilă. Formele active ale unor insecticide organofosforice au o solubilitate în apă suficientă pentru a fi insecticide sistemice eficace, atingând concentrații suficient de mari în vasele liberiene ale organismelor vegetale (floem) pentru a afecta insectele ce se hrănesc cu sevă.

Modul de condiționare a compușilor organofosforici este important în determinarea riscului pe care îl prezintă. Mulți sunt condiționați sub formă de concentrate emulsionabile pentru a fi pulverizate. Alții sunt incorporați în soluția de stropire a semințelor sau în formă granulară. Condiționarea sub formă de granule este recomandată pentru cei mai toxici compuși, deoarece în această formă sunt manipulate cu mai mare siguranță decât concentratele emulsionabile sau alte forme de condiționare. Insecticidul este înglobat în interiorul granulei, eliberarea sa realizându-se treptat, în timp.

În multe țări insecticidele organofosforice se mai aplică pe culturi prin pulverizare, sub formă de granule, în soluții de stropire a semințelor. Sunt folosite pentru controlul ectoparaziților în ferme și uneori pentru controlul paraziților interni. Alte utilizări includ controlul paraziților unor vertebrate: insecte vectori ai unor boli, lăcuste etc.

3.3.1.3. Insecticide carbamice

Acești compuși sunt derivați ai acidului carbamic care s-au dezvoltat mai recent decât insecticidele organoclorurate și organofosforice. Ca și insecticidele organofosforice, cele carbamice acționează ca inhibitori ai acetilcolinesterazei. Carbamații sunt deseori solizi, uneori

lichizi, iar solubilitatea lor în apă variază mult. Sunt ușor degradabili de agenții chimici și biologici și, de obicei, nu ridică probleme de persistență, riscul principal constând în toxicitatea lor pe termen scurt (acută). Unii dintre ei prezintă acțiune sistemică. Dintre insecticidele carbamice introduse în practică, un loc deosebit îl ocupă compusul 1-naftil-N-metilcarbamatul (cunoscut comercial sub nume diferite: sevin, carbaril). A fost introdus ca insecticid experimental în 1956 și proprietățile lui - în special toxicitatea mică pentru mamifere (DL_{50} = 500-700 mg/kg) și aspectul favorabil al problemei reziduurilor - au contribuit la răspândirea rapidă și pe scară largă a utilizării sale în cele mai variate domenii.

Sevinul este, în primul rând, un insecticid de contact, având și acțiune de ingestie și respirație; remanența sa este mică. Este un inhibitor al colinesterazei, însă mecanismul de acțiune este diferit de al insecticidelor organofosforice, el necombinându-se chimic cu enzima; are și o oarecare acțiune sistemică.

Insecticidele carbamice sunt condiționate în moduri diferite, asemănător celor organofosforice, cele mai toxice fiind disponibile numai sub formă de granule. Sunt folosite pentru controlul insectelor în agricultură și horticultură, deși au și unele utilizări în controlul nematodelor și moluștelor.

Este important să se facă distincția între insecticidele carbamice și erbicidele carbamice. Acestea din urmă sunt active în special împotriva buruienilor anuale monocotiledonate, germinate. Se aplică de obicei pe sol, înainte de răsărire și au o remanență relativ mică. Acțiunea erbicidă a acestor produse este sistemică, absorbția fiind radiculară; nu au acțiune corozivă și au o toxicitate mică pentru mamifere (pentru mulți reprezentanți DL_{50} este de peste 1000 mg/kg). Reprezentanții importanți ai acestei clase sunt: fenil carbamatul de izopropil (ICP), m-clorfenil carbamatul de izopropil (CIPC) etc.

3.3.1.4. Piretroizi sintetici

Proprietățile insecticide ale anumitor plante au fost cunoscute din cele mai vechi timpuri. Dintre insecticidele vegetale, piretrul este cel mai întrebuințat. El se găsește în florile plantelor ierboase din genul *Chrysanthemum* (1-3% substanță activă). În tulpină, conținutul atinge numai 0,1% piretru. Piretrul conține de fapt patru componente cu acțiune insecticidă: doi esteri - ai acidului D-trans-crisantemic (acidul 2,2-dimetil-3-izobutilen-ciclopropan-1 carboxilic) și ai acidului D-trans-piretic (acidul 2-metil-2-carboxi-metil-3-izobutilen-ciclopropan-1-

carboxilic) şi doi cetoli - piretrolon şi cinerolon. Elucidarea structurii piretrului a stimulat cercetările în vederea sintetizării de produse cu structură chimică asemănătoare.

Piretroizii sintetici sunt esteri ai unui acid organic (de obicei acidul crisantemic) cu o bază organică.

Sunt, în general, mai stabili chimic şi biochimic decât piretrinele naturale. Pirctroizii sunt solide cu o solubilitate foarte mică în apă, care acţionează ca neurotoxine într-un mod asemănător DDT-ului. Deşi sunt mai stabili decât piretrinele, sunt uşor biodegradabile şi au timpi mici de înjumătăţire biologică. Totuşi, ei se pot adsorbi pe particulele de sol şi de sedimente, prezentând o persistenţă mai ridicată în aceste cazuri. Având solubilităţi scăzute în apă, ei nu prezintă proprietăţi sistemice semnificative şi nu sunt utilizaţi ca insecticide sistemice. Riscul pe care îl prezintă este legat în primul rând de toxicitatea pe termen scurt. Trebuie menţionat însă faptul că sunt înalt selectivi între insecte, pe de o parte, şi mamifere şi păsări, pe de altă parte. Prezintă toxicitate pentru peşti şi nevertebrate.

Piretroizii sunt condiţionaţi în special sub formă de concentrate emulsionabile ce sunt pulverizate pe culturi. Sânt utilizaţi pentru controlul unei game largi de insecte dăunătoare pentru culturile agricole şi horticole şi a altor insecte vectori ai unor boli (musca ţeţe).

3.3.1.5. Erbicide pe bază de acizi fenoxi-alchil carboxilici cloruraţi

Acizii fenoxi-alchil carboxilici cloruraţi cu acţiune erbicidă se pot împărţi în următoarele grupe:

• acizi fenoxi-acetici: MCPA (acidul 2-metil-4-clor-fenoxi-acetic), 2,4-D (2,4-diclor-fenoxi-acetic), 2,4,5-T (acidul 2,4,5-triclor-fenoxi-acetic);

• acizi α-fenoxi-propionici: CMPP - acidul α-(2-metil-4-clor-fenoxi)-propionic, 2,4-DP-acidul α-(2,4-diclor-fenoxi)-propionic, 2,4,5-TP- acidul α - (2,4,5-triclor-fenoxi)-propionic;

• acizi γ-fenoxi-butirici: MCBP - acidul γ - (2 metil-4-clor-fenoxi)-butiric, 2,4-DB-acidul γ-(2,4-diclor-fenoxi) -butiric, 2,4,5-TB-acidul γ-(2,4,5 -triclor-fenoxi) –butiric.

Acizii fenoxi-alchil-carboxilici se disting prin proprietatea de a combate numai plantele dicotiledonate anuale şi perene, lăsându-le neatinse pe cele monocotiledonate (până la o anumită doză), găsind astfel un câmp vast de aplicare în culturile de cereale şi mai ales în păioase: orz, ovăz, grâu.

• Agenţii cationici conţin o grupare polară anionică. Compuşii din această clasă conţin o grupă de amoniu cuaternară, la capătul unei catene lungi şi se numesc „săpunuri inverse" sau „agenţi cation-activi". Prezintă proprietăţi dezinfectante deosebite, deoarece floculează proteinele (cu sarcină negativă) din bacterii.

• Agenţii neionici conţin o grupare polară neionică, compusă din mai mulţi atomi de oxigen eterici şi o grupă -OH alcoolică marginală. Deoarece nu prezintă sarcină electrică, acţiunea detergentă a acestor compuşi este independentă de pH-ul soluţiei sau de prezenţa altor ioni.

Aceşti compuşi sintetici se folosesc în industria textilă şi a pielăriei, precum şi în sectorul casnic, ca agenţi de curăţire (detergenţi), agenţi de udare, emulgatori şi dispersanţi.

Principalele surse de intrare sunt deversările de ape reziduale, industriale şi orăşeneşti. Ei sunt, de asemenea utilizaţi în condiţionarea pesticidelor şi pentru dispersarea petelor de ţiţei de pe suprafaţa mărilor şi oceanelor.

Căile de acţiune a erbicidelor asupra microflorei solului

Distrugerea parţială a faunei şi florei solului este un fenomen prezent în mică măsură la erbicide, dar este mult mai activ în cazul insecticidelor toxice cl. I (Carbofuran, de exemplu). S-a constatat că acestea, aplicate la sol, distrug, pe lângă nematozi, un număr foarte mare de lumbricide, ca şi numeroase alte specii utile. Insecticidele, chiar şi mai puţin toxice, pot afecta entomofauna utilă şi pot strica echilibrele generate de fenomenul de parazitism. În cultura grâului, prin combaterea cu insecticide a speciei Eurigaster, sunt distruse şi buburuzele, care sunt paraziţi ai afidelor. Înmulţirea afidelor solicită un tratament aficid, mărindu-se, în felul acesta, încărcătura chimică din ecosistem, dar şi costurile de producţie.

La încărcături chimice mari sunt posibile reduceri semnificative ale microorganismelor solului cu efecte directe, atât asupra descompunerii materiei organice, cât şi a proceselor de humificare. În asemenea situaţii, solurile îşi pierd repede însuşirile de fertilizare, blocarea elementelor nutritive fiind evidentă. Modul cum acţionează erbicidele asupra microflorei solului este prezentat în figura 3.2, iar criteriile de apreciere a efectului acestora asupra microflorei, în figura 3.3.

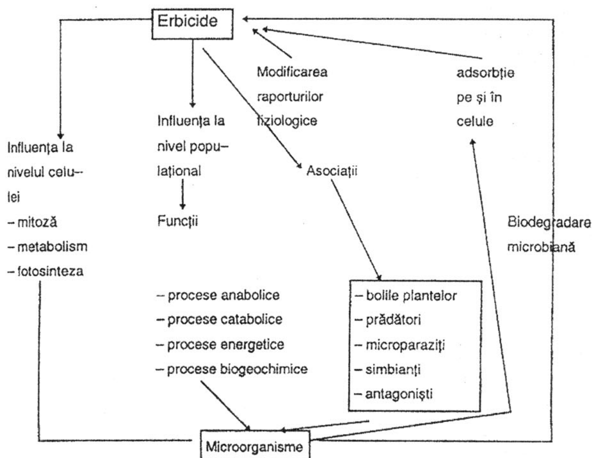


Figura 3.2. Căile de acţiune a erbicidelor asupra microflorei solului (după Maas şi Pastemer, 1975)

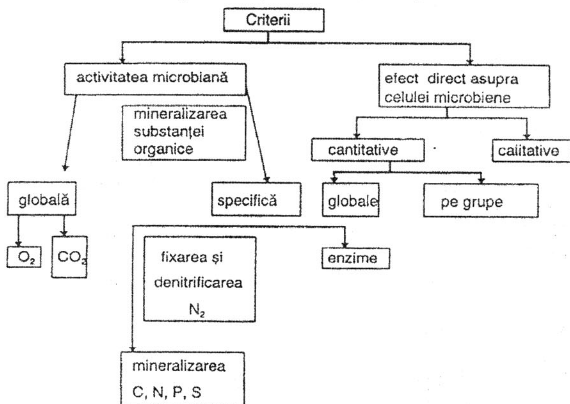


Figura 3.3. Criterii de apreciere a efectului erbicidelor asupra microflorei (după Grossbard E., 1971)

3.3.1.6. Clorofenoli

Policlorofenolii (PCP) sunt poluanţi diverşi ce pot fi găsiţi în compartimentele mediului, mai ales în ecosistemele acvatice. Ei prezintă proprietăţi acide, eliberând ionii de H^+ când se dizolvă în apă. Sunt solubili în apă, reactivi şi au o persistenţă limitată. Au tendinţa de a interacţiona între ei şi a forma dioxine (PCDD).

Sursele importante de poluare sunt efluenţii de la întreprinderile de hârtie şi cartoane, unde se formează în urma acţiunii clorului (folosit ca agent de albire) asupra substanţelor fenolice prezente în masa lemnoasă.

Pentaclorofenolul este utilizat ca produs de conservare a lemnului şi aceasta este o importantă sursă de poluare.

Produsele mai sus prezentate fac parte din poluanţii organici persistenţi (POP). În anul 2001, la Stockolm, sub egida ONU, s-a adoptat convenţia referitoare la reducerea sau chiar eliminarea producţiei, folosirii şi descărcării în mediu a 12 poluanţi organici persistenţi. Convenţia a stipulat şi condiţiile care permit adăugarea pe această listă şi a altor poluanţi persistenţi periculoşi la nivel global.

Practic, poluanţii organici persistenţi POP sunt un grup de chimicale toxice, majoritatea sunt sintetice, dar pot fi şi naturale, care afectează grav sănătatea umană şi mediul din întreaga lume.

Grupul POP cuprinde un număr vast de substanţe care includ:

• *chimicale produse intenţionat*, în mod curent sau doar o dată, în agricultură, controlul pestei, în manufactură sau procese industriale (DDT-ul pentru controlul ţânţarilor ce transportă malaria, PCB-ul ce se folosesc în nenumărate aplicaţii industriale).

• *chimicale produse neintenţionat*, ca de exemplu dioxine apărute ca produşi secundari în urma proceselor industriale sau în urma proceselor de combustie a rezidiilor, în special cele medicale.

Dintre dioxine amintim: policlorodibenzodioxinele (PCDD), policlorodibenzofuranii (PCDF).

Există 210 compuşi de PCDD şi 135 de congeneri ai PCDF.

3.3.2. Poluanţi biogeni

Azotul

Este cel mai important element necesar nutriţiei plantelor şi sporirii nivelului recoltelor prin aplicarea de îngrăşăminte. Din totalul azotului existent 92-98% se află în compuşi organici, restul fiind în compuşi minerali. Formele minerale sunt reprezentate prin ionii NO_3^-, NO_2^- şi

NH_4^+ (sau NH_3) din soluţia solului sau din faza solidă, prin oxizii N_2O şi NO din faza gazoasă şi N_2 molecular din aerul solului.

Pentru nutriţia plantelor interesează doar ionii NO_3^- şi NH_4^+; NO_2^- se întâlneşte doar ca urme şi poate fi nociv, după unele afirmaţii, chiar în concentraţii nu prea ridicate, iar oxizii N_2O şi NO ce rezultă prin denitrificare microbiană sau pe alte căi, demonstrează un bilanţ negativ al azotului din sol.

Forma amoniacală NH_4^+ se poate afla în soluţia solului fie în forme schimbabile la particulele coloidale, fie ca NH_4^+ şi molecule neutre NH_3 *fixat neschimbabil* între pachetele de aluminosilicaţi. Nu prezintă toxicitate. Prezenţa K^+ poate deranja procesul de fixare a NH_4^+ din cauza dimensiunilor lor ionice apropiate.

Azotul nitric se găseşte ca săruri solubile [NH_4NO_3 şi $Ca(NO_3)_2$] în soluţia solului. Provine, în cea mai mare parte, din oxidarea biochimică a formei amoniacale. Are mobilitate mare în sol, fiind deplasat cu apele de infiltraţie în orizonturile inferioare ale solului, de unde poate reveni la suprafaţă, în perioadele de uscăciune, cu apa ce se ridică prin capilaritate şi se pierde în atmosferă prin evaporare.

Nitriţii sunt singura formă a azotului care determină, în momentul levigării în apele subterane sau de suprafaţă, afectarea ecosistemului. Astfel, prin ingerarea de ape cu un conţinut peste 0,1 mg/l NO_2^+, hemoglobina se transformă în medoxihemoglobină, nemaiavând loc schimbul de oxigen.

Celelalte elemente biogene, respectiv fosforul (ortofosfaţii) etc. au, de asemenea, în cantităţi mari, efecte negative asupra ecosistemelor acvatice (procesul de eutrofizare).

3.3.3. Metale grele

Metalele grele sunt elemente chimice existente în natură şi care realizează un circuit biologic complet, adică sol-plantă-animal-om, fiind prezente în organismele vii sau în sol în concentraţii foarte mici. Din punct de vedere al compoziţiei chimice, aceste metale nu depăşesc în medie 0,1% din sistemul analizat (Turcsanyi, 1992 şi Berthelsen, 1995).

Cobaltul se găseşte în natură sub formă de smaltină ($CoAs_2$), sulfoarseniură (CoAsS) etc. Concentraţia de cobalt din sol este în general dependentă de natura rocilor de bază. Este mai abundent în rocile bazale decât în cele de granit, conţinutul fiind în general de 8 ppm (Constantinescu, 1986).

Cobaltul intră în componenţa unui număr mare de minerale, de regulă în asociaţie cu nichelul, aceste două elemente fiind înrudite geochimic.

Cobaltul se găseşte în sol asociat cu constituenţi minerali şi organici ai fazei solide, reprezentând o fracţiune destul de mică din soluţia solului. Cobaltul intră în structura mineralelor feromagneziene prezente în fracţiunile mai grosiere ale solului, nisip şi praf, dar datorită instabilităţii acestor minerale rămâne numai în solurile libere. În cantităţi excesive cobaltul este foarte toxic pentru plante şi moderat toxic pentru animale şi oameni.

Ca surse de poluare cu cobalt se pot enumera industriile în care el este folosit ca materie primă: termoelementele, catalizatori; coloranţi organici, acoperiri de suprafeţe metalice, aliaje (oţeluri de tăiere rapidă, oţeluri dure, metalo-ceramice, aliaje cu proprietăţi magnetice); sursă de radiaţii; din aplicări foliare masive a sărurilor de cobalt şi tratarea seminţelor cu doze mari de cobalt.

Cobaltul, ca şi alte metale grele, are afinitate mare pentru materia organică, formând complecşi cu diferite tipuri de liganzi, combinaţii cu importanţă pentru nutriţia plantelor. Cobaltul se situează în următoarea serie în ordinea stabilităţii: $Mn<Fe<Co<Ni<Cu<Zn$. În cantităţi excesive cobaltul este toxic pentru plante şi moderat toxic pentru animale şi oameni. În condiţiile aplicării sărurilor de cobalt şi la tratarea seminţelor cu doze mari de cobalt, în general efectele sunt indirecte, manifestându-se prin reducerea absorbţiei Fe şi Mn, ceea ce poate favoriza cloroza ferică sau deficienţa de Mn.

Cuprul este un metal greu, având 9 izotopi artificiali radioactivi. Se găseşte în sol sub formă de sulfuri simple, calcosina (Cu_2S) şi covelina (CuS), precum şi o mare varietate de structuri complexe dintre care calcopirita ($CuFeS_2$) cu un conţinut de aproximativ 34% Cu, reprezintă principalul constituent al mineralelor de cupru (Dănilă, 1982). Cuprul din rocile magmatice poate substitui din silicaţii feromagnezieni ioni de calciu, magneziu şi fier, cu raze ionice apropiate sau poate fi sorbit sub formă ionică sau de săruri la suprafaţa silicaţilor (Kayser, 1999).

În principalele tipuri de soluri din România, concentraţia Cu total variază între 3,4-42 ppm. Concentraţiile de Cu nativ, potenţial toxice, sunt rare pe suprafaţa Terrei şi cu totul întâmplătoare în solurile agricole. Ele au apărut în ultimul timp ca rezultat al chimizării sistematice sau sunt datorate minelor de exploatare şi industriilor de prelucrare a minereurilor de Cu.

Pe solurile agricole, toxicitatea Cu este determinată de activităţile umane, acumulările mari fiind rezultatul tratamentului repetat cu zeamă bordeleză, cu diferite fungicide care conţin Cu, sau aplicării îngrăşămintelor pe bază de Cu timp îndelungat.

Toxicitatea mai poate apărea şi în condiţiile folosirii sistematice a unor ape uzate sau reziduale organice, îmbogăţite în Cu care pot depăşi nivelul critic superior (Gergen, 1979).

Toxicitatea Cu poate fi corectată prin creşterea pH-ului, care favorizează insolubilizarea Cu şi prin aplicarea unor doze mari de gunoi de grajd care favorizează formarea complecşilor insolubili (Mihaiu, 2001).

Ca surse de poluare cu Cu se pot enumera industriile în care este folosit ca materie primă: electrotehnică (cabluri, conducte, placare, catalizatori), coloranţi, fungicide şi insecticide, tablă (aparate şi instalaţii industriale, cazane, radiatoare, instrumente de precizie, ustensile de laborator).

Manganul este un element în stare metalică reprezentând după fier cel mai abundent metal din scoarţa terestră, conţinutul mediu de mangan fiind estimat la 950 ppm. Este un element litofil din punct de vedere geochimic având pondere importantă în structura mineralelor silicate (Şontea, 1981). Manganul se întâlneşte des, în cantităţi mici, în structura diferiţilor silicaţi primari şi îndeosebi în structura silicaţilor feromagnezieni uşor alterabili, unde Mn^{2+} înlocuieşte parţial Mg^{2+} şi Fe^{2+} în coordinarea octaedrică.

Conţinutul de Mn total în orizontul superior al principalelor tipuri de soluri din ţara noastră, utilizate ca terenuri agricole, variază în limite largi, de la 175-1820 ppm, ca urmare a diferenţelor mari dintre solurile cu aspectul condiţiilor de pedogeneză.

Toxicitatea Mn se manifestă în general pe soluri cu valori de pH $<$ 5,5, concentraţia ridicată de ioni de hidrogen favorizând predominarea Mn^{2+} accesibil pentru plante. La valori ale pH-ului peste 6, apariţia unor cantităţi de Mn cu potenţial toxic, este puţin probabilă, exceptând solurile slab drenate şi cu fenomene de compactare puternică, unde condiţiile reducătoare favorizează ionul Mn^{2+} (Brighigna, 1997).

Potenţialul toxic al Mn pentru plante se poate asocia cu următoarele cauze: aplicarea sistematică a unor îngrăşăminte acidifiante pe soluri cu capacitate de tamponare redusă; excesul de umiditate pe solurile acide slab drenate, unde se creează condiţii de reducere; aplicarea unor surse de materie organică nefermentată sau slab fermentată pe soluri

acide şi mai ales pe cele care au condiţii suficiente de aeraţie prin intensificarea procesului de reducere.

Molibdenul este un element în stare metalică, fiind prezent în cantităţi mici în majoritatea rocilor din scoarţa terestră. În litosferă conţinutul mediu este estimat la aprox. 3 ppm (Slobodan, 1991). Conţinutul de molibden în rocile sedimentare este foarte variat şi este determinat de proporţia în care intră în mineralele primare şi constituenţii secundari care conţin molibden. Se găseşte sub formă de diferiţi compuşi proveniţi din materialul parental sau formaţi prin procesele de pedogeneză. Aceşti compuşi includ minerale primare şi secundare (minerale argiloase) produşi de reacţia ionului molibdat cu oxizii hidrataţi de fier, aluminiu sau mangan.

Pericolul de toxicitate de molibden poate să apară în cazuri de: amendare calcică (prin creşterea pH-ului care intensifică absorbţia molibdenului de către plante), umiditatea solului (molibdenoza este asociată cu soluri slab drenate), amendarea cu fosfor (ionul PO_4^{3-} stimulează absorbţia acestui metal greu), fertilizarea cu Mo a solurilor acide (duce la acumulări de Mo în plante), contaminare a plantelor cu emisii industriale care conţin Mo (Mihaiu, 2001).

Pentru interpretarea conţinutului de Mo accesibil în sol se ia în considerare *indicele de Mo* (cunoscut sub denumirea de „cifra de Mo") definit ca suma dintre pH-ul salin şi conţinutul de Mo extractibil în acid oxalic – oxalat de amoniu la pH-ul 3,3 şi multiplicat cu 10.

$$1Mo = pH_{KCl} + (10 \cdot Mo \text{ extractibil, ppm}).$$

În funcţie de valoarea acestui indice se poate aprecia probabilitatea de reacţie a plantelor la fertilizarea cu Mo: la valori ale indicelui de Mo sub 6,2 plantele reacţionează la aplicarea Mo; la valori cuprinse între 6,2-8,2 reacţia plantelor la fertilizare este sporadică, variind în funcţie de specii şi alţi factori; la valori ale indicelui de Mo peste 8,3 plantele nu reacţionează. În ultimii anii, la interpretarea valorii indicelui de Mo se ţine cont, pe lângă pH de conţinutul de Fe şi tipul de sol.

Zincul are rol esenţial în nutriţia plantelor, fiind implicat în metabolismul proteic, sinteza acizilor, vitaminelor etc. Din punct de vedere geochimic este predominant calcofil, având afinitate mare pentru sulf, dar în scoarţa de alterare se comportă ca un litofil.

Zincul poate fi încorporat în oxizi hidrataţi de fier şi mangan care pot forma pelicule la suprafaţa mineralelor argiloase. Ocluderea în masa anumitor tipuri de minerale a metalelor grele iniţial absorbite sau precipitate la suprafaţa acestora se poate datora fie datorită creşterii volumului precipitatului, fie procesului de difuziune în stare solidă.

Fenomenul de ocludere este considerat unul dintre mecanismele importante de imobilizare a metalelor grele în sol (Kayser, 1999 și Kastori, 1997).

În raport cu celelalte metale grele, zincul este mai puțin fitotoxic, el situându-se în următoarea ordine în ceea ce privește toxicitatea: Cu > Ni > Co > Zn > Mn. Toxicitatea de Zn este rar întâlnită pe solurile nemodificate prin activitatea umană. Totuși acest fenomen poate apare în următoarele situații: în arealele cu anomalii geochimice; în jurul zăcămintelor de exploatare a materialelor neferoase și a întreprinderilor de prelucrare și depozitare a sterilului rezultat; pe terenurile unde s-au aplicat doze mari și repetate de îngrășăminte cu Zn, reziduuri menajere sau industriale bogate în Zn; în condițiile folosirii sistematice a pesticidelor pe bază de zinc. Toxicitatea de zinc a fost semnalată mai ales pe solurile cu reacție acidă în care este favorizată accesibilitatea Zn.

Pentru aprecierea probabilității de manifestare a carențelor de zinc la plante s-a propus „*indicele de carență de zinc*" (ICZn) care reprezintă valoarea raportului dintre conținutul de Zn accesibil în sol, corectat ca un factor de reacție și conținutul de fosfor accesibil în sol.

$$ICZn = \frac{Zn_{TL} \cdot (FR) \cdot 100}{P_{AL}}$$

unde:

Zn_{TL} – conținutul de zinc accesibil în sol, în ppm (pH=8,6);

P_{AL} – conținutul de P accesibil în sol, în ppm (pH=3,7);

FR – factor de reacție, care se calculează folosind următoarele relații:

- pentru solurile cu pH_{H_2O} sub 8,0 cu formula: $FR = 1,3\ pH - 0,11\ pH^2 - 2,82$
- pentru solurile cu pH_{H_2O} peste 8,0 cu formula: $FR = (1,3\ pH - 0,11\ pH^2 - 2,82) + [(pH - 8,0)(0,05\ pH)]$

Semnificația valorilor indicelui de carență de zinc este dată în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11

Limitele de apreciere a probabilității de carență de zinc

Probabilitatea carenței de Zn	Mare	Apreciabilă	Mijlocie	Mică	Foarte mică
ICZn	<1,7	1,7-3,4	3,4-5,1	5,1-6,8	>6,8

Conţinuturile ridicate de Zn în sol pot determina acumulări excesive de Zn în plante, cu diferite efecte negative asupra absorbţiei şi utilizării altor elemente de nutriţie.

Nivelul critic al zincului accesibil în sol la care se manifestă toxicitatea, este diferit în raport cu însuşirile solului, care determină accesibilitatea zincului şi cu toleranţa plantelor la exces.

Fierul este cel mai răspândit metal în natură, 4,7% în scoarţa pământului. Cauza principală a acumulării de fier în sol este oxidarea, iar factorii care influenţează migrarea solului sunt legaţi de prezenţa sau absenţa oxigenului şi bioxidului de carbon (Kerek, 1979).

Cazurile de toxicitate la Fe sunt singulare şi rar întâlnite, datorându-se depozitării incorecte a deşeurilor de fier.

Conţinutul de metale grele din sol nu poate depăşi anumite limite stabilite la nivel de ţară sau grup de ţări. Astfel, faţă de Uniunea Europeană valorile acceptate în România sunt uşor mai mari pentru cadmiu şi mercur şi în limita celor din comunitate pentru celelalte elemente.

Valorile limită admise pentru unele elemente din sol sunt de obicei reglementate la nivel naţional sau zonal şi se simte lipsa unei reglementări la scară mai mare, continental sau global pentru a evita unele interpretări, intenţionat sau nu, a depăşirilor accidentale ce pot apărea şi pot afecta ţările vecine.

Metalele din sol pot fi legate puternic, adică complexate şi slab legate. Suma tuturor formelor formează metalul total, iar cel legat slab, forma disponibilă. Raportul acestor forme din sol depinde de natura solului, pH-ul solului dar şi de prezenţa materiei humice.

3.4. Evaluarea poluării solului

În ultimii ani nivelul de poluare a solului a înregistrat un progres evident, ca urmare Ministerul Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului a elaborat ordinul 756/1997 pentru urme de elemente chimice existente în sol. Aceste elemente sunt grupate în trei categorii şi anume:

- compuşi anorganici, hidrocarburi aromatice, poliaromatice, hidrocarburi din petrol;
- compuşi organici organocloruraţi;
- pesticidele organoclorurate şi triazinice.

Pentru fiecare din aceste categorii de substanţe sunt prezentate în tabelele următoare valorile normale, pragurile de alertă şi pragurile de intervenţie pe tipul de folosinţă a solului, respectiv sensibile şi mai puţin sensibile.

Tabelul 3.12

Valori de referinţă pentru urme de elemente chimice din sol (compuşi anorganici-mg/kg s.u.)

Urme de element	Valori normale	Praguri de alertă / Tipuri de folosinţă		Praguri de intervenţie tipuri de folosinţe	
		Sensibile	Mai puţin sensibile	Sensibile	Mai puţin sensibile
I. METALE					
Antimoniu (Sb)	5	12.5	20	20	40
Argint (Ag)	2	10	20	20	40
Arsen (As)	5	15	25	25	50
Bariu (Ba)	200	400	1000	625	2000
Beriliu (Be)	1	2	7.5	5	15
Bor solubil (B)	1	2	5	3	10
Cadmiu (Cd)	1	3	5	5	10
Cobalt (Co)	15	30	100	50	250
Crom (Cr):					
Crom total	30	100	300	300	600
Crom hexavalent	1	4	10	10	20
Cupru (Cu)	20	100	250	200	500
Mangan (Mn)	900	1500	2000	2500	4000
Mercur (Hg)	0.1	1	4	2	10
Molibden (Mo)	2	5	15	10	40
Nichel (Ni)	20	75	200	150	500
Plumb (Pb)	20	50	250	100	1000
Seleniu (Se)	1	3	10	5	20
Staniu (Sn)	20	35	100	50	300
Taliu (Tl)	0.1	0.5	2	2	5
Vanadiu (V)	50	100	200	200	400
Zinc (Zn)	100	300	700	600	1500
II. ALTE ELEMENTE:					
Cianuri	<1	5	10	10	20

(libere)					
Cianuri (complexe)	<5	100	200	250	500
Sulfocianaţi	<0.1	10	20	20	40
Flour (F)	-	150	500	300	1000
Brom (Br)	-	50	100	100	300
Sulf (elementar)	-	400	5000	1000	20000
Sulfuri	-	200	400	1000	2000
Sulfaţi	-	2000	5000	10000	50000

Tabelul 3.13

Valori de referinţă pentru urme de elemente chimice din sol (hidrocarburi aromatice, poliaromatice, hidrocarburi din petrol- mg/kg s.u.)

Urme de poluant	Valori normale	Praguri de alertă / Tipuri de folosinţă		Praguri de intervenţie tipuri de folosinţe	
		Sensibile	Mai puţin sensibile	Sensibile	Mai puţin sensibile
I. HIDROCARBURI AROMATICE MONONUCLEARE:					
Benzen	<0.01	0.25	1.5	0.5	2
Etilbenzen	<0.05	5	10	10	50
Toluen	<0.05	15	30	30	100
Xilen	<0.05	7.5	15	15	25
II. HIDROXILBENZENI:					
Fenol	<0.02	5	10	10	40
Catecol	<0.02	5	10	10	20
Resorcină	<0.02	2.5	5	5	10
Hidrochinonă	<0.02	2.5	5	5	10
Cresol	<0.02	2.5	5	5	10
Total hidrocarburi aromatice (HA)	<0.02	25	50	50	10
III. HIDROCARBURI AROMATICE POLINUCLEARE (HAP)					
Antracen	<0.05	5	10	10	100

Benzoantracen	<0.02	2	5	5	50
Benzofluoraten	<0.02	2	5	5	50
Benzoperilen	<0.02	5	10	10	100
Benzopiren	<0.02	2	5	5	10
Chrisen	<0.02	2	5	5	50
Fluoranten	<0.02	5	10	5	100
Indeno (1,2,3)	<0.02	2	5	10	50
Naftalină	<0.02	2	5	5	50
Fenantren	<0.02	2	5	5	50
Piren	<0.05	5	10	10	100
Total HAP:	<0.01	7.5	25	15	150
IV. HIDROCARBURI DIN PETROL:					
Total hdrocarburi din petrol	<100	200	1000	500	2000

Tabelul 3.14

Valori de referință pentru urme de elemente chimice din sol (compuși organici și organoclorurați- mg/kg s.u.)

Urme de element	**Valori normale**	**Praguri de alertă / Tipuri de folosință**		**Praguri de intervenție tipuri de folosințe**	
		Sensibile	**Mai puțin sensibile**	**Sensibile**	**Mai puțin sensibile**
I. CLORBENZENI, CLORFENOLI:					
Totali clobenzeni	<0.1	5	10	10	30
Totali clorfenoli	<0.02	2.5	5	5	10
II.BIFENIL POLICLORURATI					
PCB28	<0.0001	5	0.01	0.01	0.05
PCB52	<0.0001	2.5	0.01	0.01	0.05
PCB101	<0.0004	0.002	0.04	0.04	0.20
PCB118	<0.0004	0.002	0.04	0.04	0.20
PCB138	<0.0004	0.01	0.04	0.04	0.20
PCB153	<0.0004	0.01	0.04	0.04	0.20

PCB180	<0.0004	0.25	1	0.04	0.20
Total bifenili policloruraţi	<0.01	0.25	1	1	5
III.POLICLORDIBENZENE (PCDD), POLICLORDIBENZFURANI (PCDF):					
Total PCDD	<0.0001	0.0001	0.0001	0.001	0.001
Total PCDF	<0.0001	0.0001	0.0001	0.001	0.001

Tabelul 3.15

Valori de referinţă pentru urme de elemente chimice din sol (pesticide organoclorurate şi triazinice- mg/kg s.u.)

Urme de element	**Valori normale**	**Praguri de alertă / Tipuri de folosinţă**		**Praguri de intervenţie tipuri de folosinţe**	
		Sensibile	**Mai puţin sensibile**	**Sensibile**	**Mai puţin sensibile**
I. PESTICIDE ORGANOCLORURATE:					
DDT	<0.15	0.5	1.5	1	4
DDT	<0.05	0.25	0.75	0.5	2
DDE	<0.05	0.25	0.75	0.5	2
DDD	<0.05	0.25	0.75	0.5	2
HDH	<0.005	0.25	0.75	0.2	2
α-HCH	<0.002	0.1	0.3	0.1	0.8
β-HCH	<0.001	0.05	0.15	0.05	0.4
γ-HCH	<0.001	0.02	0.05	0.1	0.2
δ-HCH	<0.2	0.05	0.15	0.1	0.4
Total pesticide organoclorurate	<0.2	1	2	2	5.0
II.TRIAZINICE					
Total triazină	<0.1	1	2	2	5.0

Analizarea probelor de sol se efectuează în laboratoare autorizate după metodele standard sau agreate la nivel internaţional. Din punct de vedere al evaluării poluării solului deosebim:

- *indicatori direcţi* (substanţele chimice poluante ajunse în sol şi care au acţiune nocivă asupra sănătăţii omului şi animalelor);

- *indicatori indirecți.* Aceştia se stabilesc prin metode organoleptice, chimice, biologice;

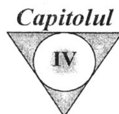
Din punct de vedere organoleptic solurile poluate prezintă o structură mai omogenă culoare mai închisă, mirosuri particulare neplăcute, conferite de produşii de descompunere.

Din punct de vedere chimic, substanțele poluante conduc la modificarea compoziției reflectată în pH şi în raportul dintre elementele componente. De exemplu raportul dintre azotul organic teluric şi azotul organic total, reprezintă indicele lui Hlebnikov sau cifra sanitară. Cu cât acest raport este mai aproape de unitate se apreciază că solul este mai puțin poluat (Tabelul 3.16)

Tabelul 3.16

Caracterizarea solurilor după cifra sanitară (după Teuşdea V.)

Indicele lui Hlebnikov (sau cifra sanitară)	Semificație
0.95	Nepoluat
0.85-0.95	Slab poluat
0.70-0.85	Mediu poluat
<0.70	Puternic poluat



REGLEMENTĂRI PRIVIND EVALUAREA POLUĂRII MEDIULUI

Legea Protecției Mediului
LEGEA nr. 137 din 29 decembrie 1995

EMITENT: PARLAMENTUL
PUBLICATĂ ÎN: MONITORUL OFICIAL NR. 304 din 30 dec 1995

Parlamentul României adopta prezenta lege.

CAP. 1 - Principii şi dispoziții generale

ART. 1

Obiectul prezentei legi îl constituie reglementarea protecției mediului, obiectiv de interes public major, pe baza principiilor şi elementelor strategice care conduc la dezvoltarea durabilă a societății.

ART. 2

Formularea definițiilor din această lege este cuprinsă în anexa nr. I, care face parte integrantă din prezenta lege.

ART. 3

Principiile şi elementele strategice ce stau la baza prezentei legi, în scopul asigurării unei dezvoltări durabile, sunt:

a) principiul precauției în luarea deciziei;

b) principiul prevenirii riscurilor ecologice şi a producerii daunelor;

c) principiul conservării biodiversității şi a ecosistemelor specifice cadrului biogeografic natural;

d) principiul „poluatorul plăteşte";

e) înlăturarea cu prioritate a poluanților care periclitează nemijlocit şi grav sănătatea oamenilor;

f) crearea sistemului național de monitorizare integrată a mediului;

h) menţinerea, ameliorarea calităţii mediului şi reconstrucţia zonelor deteriorate;

i) crearea unui cadru de participare a organizaţiilor neguvernamentale şi a populaţiei la elaborarea şi aplicarea deciziilor;

j) dezvoltarea colaborării internaţionale pentru asigurarea calităţii mediului.

ART. 4

Modalităţile de implementare a principiilor şi elementelor strategice sunt:

a) adoptarea politicilor de mediu, armonizate cu programele de dezvoltare;

b) obligativitatea procedurii de evaluare a impactului asupra mediului în faza iniţială a proiectelor, programelor sau activităţilor;

c) corelarea planificării de mediu cu cea de amenajare a teritoriului şi de urbanism;

d) introducerea pârghiilor economice stimulative sau coercitive;

e) rezolvarea, pe niveluri de competenţă, a problemelor de mediu, în funcţie de amploarea acestora;

f) elaborarea de norme şi standarde, armonizarea acestora cu reglementările internaţionale şi introducerea programelor pentru conformare;

g) promovarea cercetării fundamentale şi aplicative în domeniul protecţiei mediului;

h) instruirea şi educarea populaţiei, precum şi participarea organizaţiilor neguvernamentale la elaborarea şi aplicarea deciziilor.

ART. 5

Statul recunoaşte tuturor persoanelor dreptul la un mediu sănătos, garantând în acest scop:

a) accesul la informaţiile privind calitatea mediului;

b) dreptul de a se asocia in organizaţii de apărare a calităţii mediului;

c) dreptul de consultare în vederea luării deciziilor privind dezvoltarea politicilor, legislaţiei şi a normelor de mediu, eliberarea acordurilor şi a autorizaţiilor de mediu, inclusiv pentru planurile de amenajare a teritoriului şi de urbanism;

d) dreptul de a se adresa, direct sau prin intermediul unor asociaţii, autorităţilor administrative sau judecătoreşti în vederea prevenirii sau în cazul producerii unui prejudiciu direct sau indirect;

e) dreptul la despăgubire pentru prejudiciul suferit.

ART. 6

Protecția mediului constituie o obligație a autorităților administrației publice centrale și locale, precum și a tuturor persoanelor fizice și juridice.

ART. 7

Responsabilitatea privind protecția mediului revine autorității centrale pentru protecția mediului și agențiilor sale teritoriale.

CAP. 2 - Reglementarea activităților economice si sociale cu impact asupra mediului

Secțiunea 1 - Procedura de autorizare

ART. 8

Autoritățile pentru protecția mediului conduc procedura de autorizare și emit acorduri si autorizații de mediu în conformitate cu art. 11.

Cererea de acord de mediu este obligatorie pentru investiții noi, modificarea celor existente și pentru activitățile prevăzute în anexa nr. II la prezenta lege.

Cererea de autorizație este obligatorie la punerea în funcțiune a obiectivelor noi care au acord de mediu și, în termen de un an de la intrarea în vigoare a prezentei legi, pentru activitățile existente.

Activitățile care nu implică lucrări de construcții-montaj necesită numai autorizație de mediu, cu excepția celor prevăzute la pct. 8 lit. g) și i) din anexa nr. II la prezenta lege.

Acordul și/sau autorizația de mediu se eliberează după obținerea tuturor celorlalte avize necesare, potrivit legii.

ART.9

Autoritatea centrală pentru protecția mediului elaborează procedura specifică de autorizare pentru activitățile economice și sociale, modelul-cadru de întocmire a raportului privind studiul de impact asupra mediului și nivelul competent să elibereze acordul și/sau, după caz, autorizația de mediu, în termen de 60 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi.

Valabilitatea acordului și a autorizației de mediu este de maximum 5 ani.

Acordul sau autorizația de mediu nu se emite în cazul în care nici o variantă de proiect sau program pentru conformare nu prevede eliminarea efectelor negative asupra mediului, raportate la standardele și la reglementările în vigoare.

ART. 10

Acordul sau autorizația de mediu poate fi revizuită, dacă apar elemente noi, necunoscute la data emiterii, și în cazul reînnoirii acestora,

când se poate cere şi refacerea raportului privind studiul de impact asupra mediului.

Acordul sau autorizaţia de mediu se suspendă pentru neconformare cu prevederile precizate în acestea, după o somaţie prealabilă, cu termen, şi se menţine până la eliminarea cauzelor care au determinat suspendarea, dar nu mai mult de 6 luni.

Autorităţile pentru protecţia mediului dispun, după expirarea termenului de suspendare, oprirea execuţiei proiectului sau încetarea activităţii.

Pentru activităţile existente care nu întrunesc condiţiile de autorizare, autoritatea pentru protecţia mediului dispune efectuarea bilanţului de mediu şi stabileşte programul pentru conformare de comun acord cu titularul. După expirarea fiecărui termen acordat, în caz de neconformare, autoritatea competentă pentru protecţia mediului dispune încetarea activităţii respective. Dispoziţia de încetare este executorie.

Litigiile generate de eliberarea, revizuirea sau suspendarea acordului sau a autorizaţiei de mediu se soluţionează potrivit Legii contenciosului administrativ.

ART. 11

Procedura de evaluare a impactului asupra mediului constă din fazele: preliminară, propriu-zisă şi cea de analiză şi validare.

Autoritatea pentru protecţia mediului organizează şi decide aplicarea fazelor procedurii, după cum urmează:

a) cererea, însoţită de descrierea proiectului, adresată în scris autorităţii pentru protecţia mediului de către titularul proiectului sau al activităţii;

b) încadrarea acţiunii propuse in tipurile de activităţi care se supun sau nu studiului de impact asupra mediului; daca sunt necesare informaţii suplimentare, se poate cere titularului un studiu preliminar;

c) analiza scopului acţiunii propuse, cu participarea autorităţii pentru protecţia mediului, a titularului, a unor experţi si reprezentanţi ai administraţiei publice locale, care pot fi afectaţi de modificările de mediu generate de punerea in aplicare a acesteia;

d) întocmirea de către autoritatea pentru protecţia mediului a îndrumarului cu problemele rezultate pe baza analizei conform lit. c) şi care trebuie urmărite în raportul privind studiul de impact asupra mediului; comunicarea acestuia către titular, o dată cu lista celorlalte avize necesar a fi obţinute;

e) prezentarea, de către titularul proiectului sau al activităţii, a raportului privind studiul de impact asupra mediului, ţinând seama de toate

alternativele, inclusiv de cea de renunțare la acțiunea propusă;

f) analiza preliminară a raportului de către autoritatea pentru protecția mediului si acceptarea sau dispunerea motivată a refacerii acestuia;

g) aducerea la cunoştința şi dezbaterea publica a raportului; consemnarea observațiilor şi al concluziilor rezultate;

h) decizia finală a autorității pentru protecția mediului, făcută publică şi motivată pe baza celor constatate la lit. f) şi g);

i) eliberarea sau respingerea motivată a acordului sau a autorizației în maximum 30 de zile de la decizia finală.

ART. 12

Procedura de autorizare este publică. Mediatizarea proiectelor şi activităților pentru care se cere acord sau autorizație şi a studiilor de impact, precum şi dezbaterea publică se asigură de către autoritatea pentru protecția mediului.

Studiile de impact se realizează prin unități specializate, persoane fizice sau juridice atestate, cheltuielile fiind suportate de titularul proiectului sau al activității şi atunci când i se cere refacerea sau reluarea studiului.

Răspunderea pentru realitatea informațiilor furnizate privind acțiunea propusa revine titularului, iar pentru corectitudinea raportului studiului de impact, executantului acestuia.

ART. 13

Autoritățile pentru protecția mediului încasează sumele provenite din taxele pentru emiterea acordurilor şi autorizațiilor de mediu.

Cuantumul taxelor se stabileşte la propunerea autorității centrale pentru protecția mediului, prin hotărâre a Guvernului.

ART. 14

La schimbarea destinației sau a proprietarului investiției, precum şi la încetarea activităților generatoare de impact asupra mediului este obligatorie asigurarea efectuării bilanțului de mediu de către fostul proprietar, în scopul stabilirii obligațiilor privind refacerea calității mediului în zona de impact a activității respective.

Autoritatea competentă pentru protecția mediului revizuieşte bilanțul de mediu, stabileşte programul pentru conformare, iar fostul proprietar negociază cu noul proprietar asumarea unor obligații anterioare şi compensațiile de care va beneficia prin aplicarea măsurilor de protecție şi reconstrucție ecologică.

Secţiunea a 2-a - Regimul substanţelor şi deşeurilor periculoase, precum şi al altor deşeuri

ART. 15

Activităţile supuse unui regim special de gestionare şi gospodărire privesc fabricarea, comercializarea şi utilizarea substanţelor periculoase şi transportul, tranzitul, depozitarea temporară sau definitivă, distrugerea, manipularea, precum şi importul şi exportul de substanţe şi deşeuri periculoase.

ART. 16

Importul în România de deşeuri de orice natură, în stare brută sau prelucrată, este interzis, cu excepţia anumitor categorii de deşeuri ce constituie resurse secundare de materii prime utile, în conformitate cu reglementările dispuse prin acte normative propuse de autoritatea centrală pentru protecţia mediului şi aprobate de Guvern.

Tranzitul şi exportul de deşeuri de orice natură se pot realiza în conformitate cu acordurile şi convenţiile la care România este parte.

ART. 17

Activităţile prevăzute la art. 15 şi 16 sunt permise numai în baza acordului şi/sau autorizaţiei de mediu.

ART. 18

Autoritatea centrală şi agenţiile pentru protecţia mediului, după caz, supraveghează şi controlează respectarea reglementărilor privind substanţele şi deşeurile periculoase.

ART. 19

Autorităţile administraţiei publice locale sunt obligate să ia măsuri de prevenire şi limitare a impactului asupra mediului al substanţelor şi deşeurilor de orice natură şi să anunţe autorităţile teritoriale pentru mediu despre orice activitate neconformă cu reglementările legale.

ART. 20

Autorităţile vamale controlează şi răspund de aplicarea prevederilor art. 17 referitoare la intrarea şi ieşirea substanţelor şi deşeurilor periculoase din ţară, pe baza reglementarilor autorităţii centrale pentru protecţia mediului.

ART. 21

Persoanele fizice şi juridice au următoarele obligaţii în domeniu:

a) să ţină evidenţă strictă - cantitate, caracteristici, mijloace de asigurare - a substanţelor şi deşeurilor periculoase, inclusiv recipienţii şi ambalajele acestora care intră în sfera lor de activitate şi să furnizeze lunar autorităţilor competente pentru protecţia mediului datele necesare;

b) să ceară acordul şi/sau autorizaţia de mediu şi să aplice

reglementările legale privind substanțele şi deşeurile periculoase;

c) să asigure, prin sisteme proprii, supravegherea mediului, pe baza prevederilor din autorizație, pentru identificarea şi prevenirea riscurilor, să țină evidența rezultatelor şi să anunțe iminența sau producerea unor eliminări neprevăzute sau a accidentelor, autorităților competente pentru protecția mediului şi de apărare împotriva dezastrelor.

ART. 22

Autoritatea centrală pentru protecția mediului elaborează, în termen de 90 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi, reglementările privind:

a) amplasarea, amenajarea şi supravegherea diferitelor tipuri de depozite;

b) colectarea, prelucrarea, tratarea, neutralizarea deşeurilor, precum şi reciclarea celor refolosibile;

c) transportul deşeurilor;

d) refacerea cadrului natural al zonelor deteriorate;

e) instalațiile pentru incinerarea deşeurilor industriale, menajere, agricole şi altele;

f) instalațiile de epurare a apelor uzate şi a nămolurilor;

g) folosirea nămolurilor, a apelor uzate, a deşeurilor industriale, menajere şi a celor rezultate din incinerare;

h) procedura de autorizare pentru amplasarea şi amenajarea depozitelor, transportul, incinerarea, prelucrarea şi utilizarea deşeurilor de orice fel;

i) importul, exportul şi tranzitul de deşeuri şi substanțe periculoase.

ART. 23

Controlul gospodăririi deşeurilor de orice fel revine autorităților pentru protecția mediului şi celorlalte autorități competente, potrivit legii.

ART. 24

Autoritățile administrației publice locale, persoanele fizice şi juridice, care au în profilul lor activități supuse reglementarilor cuprinse în art. 22, au următoarele obligații:

a) sa ceară acordul şi/sau autorizația de mediu, conform art. 22 lit. h);

b) să depoziteze deşeurile menajere, industriale, agricole sau altele, numai pe suprafețe autorizate în acest scop;

c) să utilizeze, în cazul incinerării deşeurilor, numai instalații omologate de către autoritățile pentru protecția mediului şi sănătate;

d) să amenajeze, conform competențelor atribuite prin lege, depozitele de deşeuri;

e) să respecte condiţiile de refacere a cadrului natural în zonele de depozitare prevăzute în acordul şi/sau autorizaţia de mediu şi să garanteze, cu mijloace financiare, pentru aceasta;

f) să recupereze deşeurile refolosibile şi să le valorifice prin unităţi specializate;

g) să folosească pe terenurile agricole numai deşeurile autorizate de autorităţile competente pentru protecţia mediului, sănătate şi agricultură;

h) să depoziteze în mediul subteran deşeuri numai în cazul în care deţin acordul şi/sau autorizaţia de mediu.

Secţiunea a 3-a - Regimul îngrăşămintelor chimice şi al pesticidelor

ART. 25

Îngrăşămintele chimice, pesticidele şi alte produse folosite în profilaxia fitosanitară, sanitar-umană şi veterinară se produc numai prin tehnologii şi biotehnologii autorizate.

Produsele vor fi însoţite la livrare de normele tehnice de utilizare autorizate, în condiţiile stabilite prin lege.

ART. 26

Ministerele competente, cu avizul autorităţii centrale pentru protecţia mediului, au următoarele obligaţii:

a) să reglementeze regimul produselor fitosanitare şi al altor pesticide care se utilizează în profilaxia sanitar-umană şi veterinară;

b) să organizeze, la nivel teritorial, reţeaua de laboratoare pentru analiza şi controlul îngrăşămintelor chimice şi al pesticidelor, precum şi ale concentraţiilor pesticidelor în sol, recolte, furaje, produse agroalimentare vegetale şi animale;

c) să întocmească lista cu îngrăşămintele chimice şi pesticidele din ţară şi străinătate, precum şi cu limitele maxime admise ale concentraţiilor pesticidelor, potrivit standardelor internaţionale.

Lista îngrăşămintelor chimice şi a pesticidelor se întocmeşte în termen de 30 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi şi se actualizează anual.

ART. 27

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului împreună cu autorităţile pentru agricultura, silvicultura, sănătate şi serviciile descentralizate ale acestora în unităţile administrativ-teritoriale, după caz, supraveghează şi controlează modul de aplicare a reglementărilor privind îngrăşămintele chimice şi pesticidele.

ART. 28

Persoanele fizice şi juridice care produc, comercializează şi/sau utilizează îngrăşăminte chimice şi pesticide au următoarele obligaţii:

a) să ceară acordul şi/sau autorizaţia de mediu pentru fabricarea acestora;

b) să livreze, să manipuleze, să transporte şi să comercializeze îngrăşămintele chimice şi pesticidele ambalate cu inscripţii de identificare, avertizare, prescripţii de siguranţă şi folosire, în condiţii în care să nu provoace contaminarea mijloacelor de transport şi a mediului;

c) să depoziteze îngrăşămintele chimice şi pesticidele numai ambalate şi in locuri protejate;

d) sa nu folosească îngrăşămintele chimice şi pesticidele în zonele sau pe suprafeţele unde sunt instituite măsuri speciale de protecţie;

e) să se administreze pesticide cu mijloace aviatice numai cu avizul agenţiilor pentru protecţia mediului, direcţiilor sanitare şi al comisiilor judeţene de bază meliferă şi stupărit pastoral, potrivit reglementărilor în vigoare;

f) să aplice, în perioada înfloririi plantelor a căror polenizare se face prin insecte, numai acele tratamente cu pesticide care sunt selective faţă de insectele polenizatoare;

g) să nu folosească momeli periculoase, cu excepţia cazurilor special autorizate.

Secţiunea a 4-a - Regimul privind asigurarea protecţiei împotriva radiaţiilor ionizante şi securităţii surselor de radiaţii

ART.29

Regimul protecţiei populaţiei, mediului şi a bunurilor materiale împotriva expunerii la radiaţii ionizante şi asigurarea securităţii surselor de radiaţii se realizează prin aplicarea diverselor proceduri şi echipamente pentru menţinerea dozelor şi riscurilor la nivelul raţional cel mai scăzut, în limitele admise şi în scopul prevenirii accidentelor, limitării şi înlăturării consecinţelor acestora.

ART. 30

Activităţile în domeniul nuclear necesită asigurarea mijloacelor de protecţie şi securitate şi se pot desfăşura numai în baza acordului şi autorizaţiei de mediu, eliberate potrivit art. 3.

Acordul şi autorizaţia de mediu privind instalaţiile cu risc nuclear major - centrale nuclearo-electrice, reactoare de cercetare, uzine de fabricare a combustibilului nuclear şi depozite finale de combustibil nuclear ars - se emit de către Guvern.

ART. 31

Autoritatea competentă în domeniul nuclear elaborează norme tehnice, standarde şi regulamente de aplicare privind:

a) protecţia populaţiei şi a mediului în zone de risc nuclear;

b) protecţia fizică a materialelor şi a instalaţiilor nucleare;

c) nivelurile şi planurile de intervenţie care privesc şi evenimentele transfrontieră;

d) transportul substanţelor radioactive;

e) proceduri specifice de autorizare.

Procedura de autorizare pentru instalaţiile cu risc nuclear major se elaborează în termen de 60 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi.

ART. 32

Controlul activităţilor nucleare se face de către autoritatea centrală pentru protecţia mediului şi alte autorităţi competente potrivit legii.

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului are următoarele atribuţii:

a) organizează monitorizarea radioactivităţii mediului pe întreg teritoriul ţării;

b) supraveghează, controlează şi dispune luarea măsurilor ce se impun pentru respectarea prevederilor legale privind radioprotecţia mediului;

c) colaborează cu organele competente în apărarea împotriva dezastrelor.

ART. 33

Persoanele fizice şi juridice care desfăşoară activităţi în domeniul nuclear au următoarele obligaţii:

a) să respecte normele de radioprotecţie şi de securitate;

b) să evalueze, direct sau prin forurile autorizate, riscul potenţial, să efectueze bilanţul de mediu pentru activităţile existente şi să ceară autorizaţie de mediu;

c) să aplice procedurile şi să prevadă echipamentele pentru activităţile noi, care să permită realizarea nivelului raţional cel mai scăzut al dozelor şi riscurilor asupra populaţiei şi mediului şi să ceară acord şi autorizaţie de mediu;

d) să ţină evidenţa strictă a surselor de radiaţii ionizante şi să le asigure protecţia fizică;

e) să aplice, prin sisteme proprii, programe de supraveghere a contaminării radioactive a mediului şi de evaluare a expunerii grupurilor critice - populaţia din zona de supraveghere - care să asigure că nu vor fi încălcate condiţiile prevăzute în autorizaţie, de eliminări de substanţe

radioactive şi ca dozele se vor menţine în limitele admise;

f) să menţină în stare de funcţionare capacitatea de monitorizare a mediului local pentru a depista orice contaminare radioactivă semnificativă care ar rezulta dintr-o eliminare accidentală de substanţe radioactive;

g) să efectueze înregistrarea rezultatelor supravegherii şi a dozelor estimate pentru grupurile critice:

h) să raporteze, la intervalele stabilite, rezultatele înregistrărilor autorităţilor competente;

i)să raporteze prompt autorităţii competente orice creştere semnificativă a contaminării mediului şi dacă aceasta se datorează sau nu activităţii desfăşurate;

j) să verifice continuu exactitatea presupunerilor făcute prin evaluările probabilistice privind consecinţele radiologice ale eliberărilor radioactive.

CAP. 3 - Protecţia resurselor naturale şi conservarea biodiversităţii

ART. 34

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului, cu consultarea autorităţilor centrale de specialitate care gestionează resursele naturale, elaborează, pe baza prezentei legi, reglementări tehnice privind măsurile de protecţie a ecosistemelor, de conservare a biodiversităţii, de gospodărire durabilă a resurselor naturale şi pentru asigurarea sănătăţii umane.

La proiectarea lucrărilor care pot modifica cadrul natural al unei zone este obligatorie procedura de evaluare a impactului asupra acesteia, urmată de avansarea soluţiilor tehnice de menţinere a zonelor de habitat natural, de conservarea funcţiilor ecosistemelor şi de ocrotire a organismelor vegetale şi animale, inclusiv a celor migratoare, cu respectarea alternativei şi a condiţiilor impuse prin acordul şi/sau autorizaţia de mediu, precum şi monitorizarea proprie până la îndeplinirea acestora.

Suprafeţele terestre şi active supuse unui regim de conservare ca habitate naturale sau pentru refacere ecologică sunt gestionate de deţinătorii ilegali numai în cazul când aceştia se angajează să aplice măsurile de conservare stabilite de autoritatea centrală pentru protecţia mediului.

Deţinătorii cu orice titlu, care aplică aceste masuri, sunt scutiţi de impozit; deţinătorii şi particulari vor fi compensaţi, în raport cu valoarea lucrărilor de refacere întreprinse.

Protejarea unor specii şi organisme rare ameninţate cu dispariţia, conservarea biodiversităţii şi instituirea de arii protejate, precum şi

măsurile stabilite de autorităţile pentru protecţia mediului sunt prioritare în raport cu alte interese.

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului, cu consultarea Academiei Romane şi a Comisiei Naţionale UNESCO, stabileşte criteriile pentru instituirea ariilor protejate şi de conservare a biodiversităţii.

Secţiunea 1 - Protecţia apelor şi a ecosistemelor acvatice

ART. 35

Protecţia apelor de suprafaţă şi subterane şi a ecosistemelor acvatice are ca obiect menţinerea şi ameliorarea calităţii şi productivităţii naturale ale acestora, în scopul evitării unor efecte negative asupra mediului, sănătăţii umane şi bunurilor materiale.

ART. 36

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului elaborează, în termen de 60 de zile de la intrarea în vigoare a prezentei legi, reglementările privind:

a) normele tehnice referitoare la protecţia apelor şi a ecosistemelor acvatice, inclusiv a populaţiei umane în cazul poluărilor accidentale şi în context transfrontieră;

b) procedura de autorizare pentru exploatarea surselor de apă şi a ecosistemelor acvatice, realizarea construcţiilor hidrotehnice pentru lucrările de îndiguire şi regularizare a cursurilor de apa, de irigaţii şi de desecare-drenaj;

c) standardele de emisie;

d) standardele de calitate a apelor;

e) cerinţele de evacuare, epurare a apelor uzate şi limitare a evacuării de efluenţi în ape.

ART. 37

Controlul respectării reglementărilor de protecţie a apelor şi a ecosistemelor acvatice este organizat şi exercitat de către autorităţile de mediu, de ape, sănătate şi de alte autorităţi, potrivit competenţelor legale.

ART. 38

Autorităţile pentru protecţia mediului, pentru gospodărirea apelor, împreună cu autorităţile navigaţiei, supraveghează şi controlează respectarea prevederilor şi aplică măsurile legale privind protecţia apelor ca urmare a activităţilor de navigaţie, respectând convenţiile internaţionale în domeniu la care România este parte.

ART. 39

Persoanele fizice şi juridice au următoarele obligaţii:

a) să ceară acordul şi/sau autorizaţia de mediu pentru activităţile prevăzute în anexa nr. II la prezenta lege. Sunt exceptate de la autorizare

puţurile forate la adâncimi până la 50 m pentru satisfacerea cerinţelor gospodăriilor individuale;

b) să respecte standardele de emisie şi de calitate a apelor, prevederile din acord şi autorizaţie şi să pună la dispoziţia laboratoarelor autorizate, la termenele stabilite, probele de apă pentru analiză;

c) să nu arunce şi să nu depoziteze pe maluri, în albiile râurilor şi în zonele umede, deşeuri de orice fel şi să nu introducă în acestea explozibile, tensiune electrică, narcotice sau alte substanţe periculoase;

d) să nu spele în apele naturale autovehicule, utilaje şi ambalaje care au în conţinut uleiuri, combustibili lichizi, lubrifianţi, substanţe periculoase sau pesticide;

e) să execute toate lucrările de refacere a resurselor naturale, de asigurare a migrării faunei acvatice şi de ameliorare a calităţii apei, prevăzute cu termen în acordul şi autorizaţia de mediu şi să monitorizeze zona de impact;

f) să se doteze, în cazul deţinerii de nave, platforme plutitoare sau foraje marine, cu instalaţii de stocare sau tratare a deşeurilor, instalaţii de epurare a apelor uzate şi racorduri de descărcare a acestora în instalaţii de mal sau plutitoare;

g) să amenajeze porturile cu instalaţii de colectare, prelucrare, reciclare sau neutralizare a deşeurilor petroliere, menajere sau de altă natură, stocate pe navele fluviale şi maritime, şi să constituie echipe de intervenţie în caz de poluare accidentală a apelor şi a zonelor de coastă;

h) să nu evacueze ape uzate de pe nave sau platforme plutitoare direct în apele naturale şi să nu arunce de pe acestea nici un fel de deşeuri.

Secţiunea a 2-a - Protecţia atmosferei

ART. 40

Prin protecţia atmosferei se urmăreşte prevenirea, limitarea deteriorării şi ameliorarea calităţii acesteia pentru a evita manifestarea unor efecte negative asupra mediului, sănătăţii umane şi a bunurilor materiale.

ART. 41

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului promovează politicile regionale şi globale, fundamentând principiile şi acţiunile specifice, atât la nivel naţional cât şi local, privind protecţia atmosferei.

Politica naţională de protecţie a atmosferei constă în principal din următoarele:

a) introducerea de tehnici şi tehnologii adecvate pentru reţinerea poluanţilor la sursă;

b) gestionarea resursei de aer, în sensul reducerii emisiilor de

poluanţi până la realizarea celor mai scăzute niveluri şi care să nu depăşească capacitatea de regenerare a atmosferei;

c) gestionarea resursei de aer, în sensul asigurării calităţii corespunzătoare securităţii sănătăţii umane;

d) modernizarea şi perfecţionarea sistemului naţional de monitorizare integrată a calităţii aerului.

ART. 42

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului, cu consultarea ministerelor competente, elaborează normele tehnice, standardele şi regulamentele de aplicare privind:

a) calitatea aerului în funcţie de factorii poluanţi din atmosferă;

b) emisiile de poluanţi atmosferici pentru surse fixe şi mobile, precum şi condiţiile de restricţie sau de interdicţie pentru utilizare, inclusiv pentru substanţele care afectează stratul de ozon;

c) calitatea combustibililor şi carburanţilor, precum şi reglementările privind vânzarea-cumpărarea şi transportul acestora;

d) pragul fonic şi reglementări pentru limitarea zgomotelor;

e) supravegherea calităţii aerului, proceduri de prelevare şi analiză, amplasarea punctelor şi instrumentelor pentru probare şi analiza, frecvenţa măsurătorilor şi altele;

f) identificarea, supravegherea şi controlul agenţilor economici a căror activitate este generatoare de risc potenţial şi/sau poluare atmosferică;

g) sistemul de notificare rapidă, în caz de poluare acută a atmosferei cu efecte transfrontieră, a autorităţilor desemnate cu aplicarea Convenţiei privind efectele transfrontieră ale accidentelor industriale.

Normele tehnice, regulamentele de aplicare, respectiv standardele, se elaborează în termen de un an, respectiv 2 ani de la intrarea în vigoare a prezentei legi.

ART. 43

Autoritatea centrală pentru protecţia mediului supraveghează şi controlează aplicarea prevederilor legale privind protecţia atmosferei, în care scop:

a) constata apariţia episoadelor de poluare a atmosferei, dă alerta şi/sau emite prognoze legate de acestea;

b) dispune încetarea temporară sau definitivă a activităţilor generatoare de poluare în vederea aplicării unor măsuri de urgenţă sau pentru nerespectarea programului pentru conformare;

c) solicită măsuri tehnologice, aplică restricţii şi interdicţii în vederea prevenirii, limitării sau eliminării emisiilor de poluanţi;

d) aplică sancțiunile prevăzute de lege în caz de nerespectare a măsurilor dispuse.

ART. 44

Proprietarii şi deținătorii legali de teren sunt obligați să întrețină şi să extindă perdelele şi aliniamentele de protecție, spațiile verzi, parcurile, gardurile vii pentru îmbunătățirea capacității de regenerare a atmosferei, protecția fonică şi eoliană.

ART. 45

Autoritățile vamale au obligația să nu permită intrarea/ieşirea din țară a surselor mobile poluante care nu respectă dispozițiile autorităților competente, conform legii.

ART. 46

Persoanele fizice şi juridice au următoarele obligații în domeniu:

a) să respecte reglementările privind protecția atmosferei, adoptând măsuri tehnologice adecvate de reținere şi neutralizare a poluanților atmosferici;

b) să doteze instalațiile tehnologice, care sunt surse de poluare, cu sisteme de măsură, să asigure corecta lor funcționare, să asigure personal calificat şi să furnizeze, la cerere sau potrivit programului pentru conformare, autorităților pentru protecția mediului, datele necesare;

c) să îmbunătățească performanțele tehnologice în scopul reducerii emisiilor şi să nu pună în exploatare instalațiile prin care se depăşesc limitele maxime admise;

d) să asigure, la cererea autorităților pentru protecția mediului, diminuarea, modificarea sau încetarea activității generatoare de poluare;

e) să asigure măsuri şi dotări speciale pentru izolarea şi protecția fonică a surselor generatoare de zgomot şi vibrații, să verifice eficiența acestora şi să pună în exploatare numai pe cele care nu depăşesc pragul fonic admis.

ARMONIZARE LEGISLAŢIE - CALITATEA AERULUI ŞI SCHIMBĂRILE CLIMATICE

Act normativ comunitar	**Acte normative naţionale** ce transpun actul comunitar
Directiva Consiliului 96/62/CEE privind evaluarea şi managementul calităţii aerului înconjurător. Directiva Consiliului 1999/30/CE privind şi oxizilor de azot; particulelor în suspensie şi plumbului din aer (modificată de Decizia 2001/744/CE) Directiva Parlamentului European şi Consiliului 2000/69/CE privind valorile limită pentru benzen şi monoxidul de carbon în aerul înconjurător. Directiva Parlamentului European şi Consiliului 2002/3/CE privind ozonul în aerul înconjurător.	- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773/04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanţei de Urgenţă a Guvernului nr. 243/28.11.2000 privind protecţia atmosferei. - Legea nr. 137/29.12.1995 (republicată Monitorul Oficial nr. 70/17.02.2000) privind protecţia mediului (*modificată şi completată prin Legea nr. 294/27.06.2003 - M. Of. nr. 505/14.07.2003 - pentru aprobarea Ordonanţei de Urgenţă a Guvernului nr. 91/20.06.2002 - M. Of. nr. 465/28.06.2002*). - Legea nr. 73/04.05.2000 (M. Of. nr. 207/11.05.2000) privind Fondul pentru mediu *(modificată prin: Legea nr. 293 din 15.05.2002 - M. Of. nr. 390 din 07.06.2002 pentru aproba-rea Ordonanţei de urgenţă nr. 93/21- VI.2001 - M.Of. nr.347/29. VI.2001; Ordonanţa de urgenţă nr. 86 din 25.09.2003? M. Of. nr. 694 din 03.10.2003)* - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 592 din 25.06.2002 (M. Of. nr. 765 din 21.10.2002) privind aprobarea Normativului privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag

	şi a criteriilor şi metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot şi oxizilor de azot, pulberilor în suspensie (PM_{10} şi $PM_{2,5}$), plumbului, benzenului, monoxidului de carbon şi ozonului în aerul înconjurător. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecției Mediului nr. 745 din 30.08.2002 (M. Of. nr. 739 din 09.10.2002) privind stabilirea aglomerărilor şi clasificarea aglomerărilor şi zonelor pentru evaluarea calității aerului în România.
Decizia Consiliului 93/389/CEE privind mecanismul de monitorizare comunitar a emisiilor de CO_2 şi a altor gaze cu efect de seră modificată de: Decizia Consiliului 99/296/CEE.	- Legea nr. 24/06.05.1994 (M. Of. nr. 119/12.05.1994) pentru ratificarea Convenției-cadru a Națiunilor Unite asupra schimbărilor climatice, semnată la Rio de Janeiro la 5 iunie 1992. - Legea nr. 3/02.02.2001 (M. Of. nr. 81/16.02.2001) pentru ratificarea Protocolului de la Kyoto la Convenția-cadru a Națiunilor Unite asupra schimbărilor climatice, adoptat la 11 decembrie 1997. - Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773 din 04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanței de Urgență a Guvernului nr. 243 din 28.11.2000 privind protecția atmosferei. - Hotărârea de Guvern nr. 1275/22.11.1996 (M. Of. nr. 326/06.12.1996) privind înființarea

	şi funcţionarea Comisiei Naţionale pentru Schimbări Climatice
Directiva Consiliului 99/32/CE privind reducerea conţinutului de sulf al anumitor combustibili lichizi şi de modificare a Directivei Consiliului 93/12/CEE	- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773 din 04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanţei de Urgenţă a Guvernului nr. 243 din 28.11.2000 privind protecţia atmosferei - Hotărârea de Guvern nr. 142 din 06.02.2003 (M. Of. nr. 112 din 21.02.2003) privind limitarea conţinutului de sulf din combustibilii lichizi - Hotărârea de Guvern nr. 732 din 26.07.2001 (M. Of. nr. 461 din 13.08.2001) privind stabilirea condi-ţiilor de introducere pe piaţa a benzinei si motorinei *(modificată şi completată prin Hotărârea de Guvern nr. 897 din 29.07.2003 – M. Of. nr. 588/19.08.2003)*.
Directiva Consiliului 94/63/CE privind controlul emisiilor de compuşi organici volatili (COV) rezultaţi din depozitarea benzinei şi distribuţia sa de la terminale la staţiile de benzină	- Hotărârea de Guvern nr. 568 din 14.06.2001 (M. Of. nr. 348 din 29.06.2001) privind stabilirea cerinţelor tehnice pentru limitarea emisiilor de compuşi organici volatili rezultaţi din depozitarea, încărcarea, descărcarea şi distribuţia benzinei la terminale şi la staţiile de benzină - Ordinul Ministrului Industriei şi Resurselor nr. 337 din 23.10.2001 (M. Of. nr. 10/10.01.2002) pentru aprobarea Normelor privind inspecţia tehnica a instalaţiilor, echipamentelor şi dispozitivelor utilizate în scopul limitării emisiilor

	de compuşi organici volatili rezultaţi din depozitarea, încărcarea, descărcarea şi distribuţia benzinei la terminale şi la staţiile de benzină. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1103 din 03.01.2002 (M. Of. nr. 77 din 31.01.2002) pentru aprobarea Normelor metodologice privind măsurarea şi analiza emisiilor de compuşi organici volatili rezultaţi din depozitarea şi distribuţia benzinei la terminale şi la staţiile de benzină. - Ordinul Ministrului Industriei şi Resurselor nr. 282 din 04.07.2002 (M. Of. nr. 509 din 15.VII.2002) privind desemnarea organismelor de inspecţie a instalaţiilor, echipamentelor şi dispozitivelor utilizate în scopul limitării emisiilor de compuşi organici volatili rezultaţi din depozitarea, încărcarea, descărcarea şi distribuţia benzinei la terminale şi la staţiile de benzina (*modificat prin Ordinul MEC nr.256 din 10.XI.2003 – M. Of. nr. 807/17.11.2003*)
Directiva Consiliului 98/70/CE privind calitatea benzinei şi motorinei şi de modificare a Directivei 93/12/CEE modificată de: Directiva 2000/71/CE, Directiva 2003/17/CE.	- Hotărârea de Guvern nr. 732 din 26.07.2001 (M. Of. nr. 461 din 13.08.2001) privind stabilirea condiţiilor de introducere pe piaţă a benzinei şi motorinei (*modificată şi completată prin Hotărârea de Guvern nr. 897/29.07.2003 – M. Of. nr. 588/19.08.2003*)

	- Legea nr. 655/20.11.2001 (M. Of. nr. 773 din 04.12.2001) pentru aprobarea Ordonanţei de Urgenţă a Guvernului nr. 243 din 28.11.2000 privind protecţia atmosferei
Directiva Parlamentului European şi Consiliului 99/94/CE privind disponibilitatea informaţiilor asupra consumului de carburant şi emisiilor de CO_2 destinate consumatorilor la comercializarea autoturismelor noi modificată de Directiva 2003/73/CE	
Directiva Consiliului 97/68/CE privind armonizarea legislaţiei Statelor Membre cu privire la măsurile de combatere a emisiilor de poluanţi gazoşi şi de pulberi provenind de la motoarele cu combustie internă care urmează să fie instalate pe maşinile fără destinaţie rutiere, modificată de: Directiva Comisiei 2001/63/CE Directiva 2002/88/CE	- Hotărârea de Guvern nr. 743 din 11.07.2002 (M. Of. nr. 623 din 22.08.2002) privind stabilirea procedurilor de aprobare de tip a motoarelor cu ardere internă, destinate maşinilor mobile nerutiere şi stabilirea măsurilor de limitare a emisiilor de gaze şi particule poluante provenite de la acestea, în scopul protecţiei atmosferei. - Ordinul Ministrului Industriei şi Resurselor nr. 636 din 13.12.2002 (M. Of. nr. 947 din 23.XII.2002) privind desemnarea serviciului tehnic în vederea eliberării aprobării de tip pentru motoare cu ardere internă destinate maşinilor mobile nerutiere.
Directiva Parlamentului European şi Consiliului 2001/81/CE de stabilire a plafoanelor de emisii naţionale pentru anumiţi poluanţi atmosferici.	- Legea nr. 271/23.06.2003 (M. Of. nr. 470 din 01.07.2003) pentru ratificarea protocoalelor Convenţiei asupra poluării atmosferice transfrontiere pe distanţe lungi, încheiată la Geneva la 13 noiembrie 1979, adoptate la Aarhus la 24 iunie 1998 şi la Gothenburg la 1

	decembrie 1999. - Hotărârea de Guvern nr. 541 din 17.05.2003 (M.Of. nr. 365/29.05.2003) privind stabilirea unor măsuri pentru limitarea emisiilor în aer ale anumitor poluanți proveniți din instalații mari de ardere. - Hotărârea de Guvern nr. 699 din 12.06.2003 (M. Of. nr. 489 din 08.07.2003) privind stabilirea unor măsuri pentru reducerea emisiilor de compuşi organici volatili datorate utilizării solvenților organici în anumite activități şi instalații. - Ordinul Ministrului Apelor si Protecției Mediului nr. 592 din 25.06.2002 (M. Of. nr. 765 din 21.10.2002) privind aprobarea Normativului privind stabilirea valorilor limită, a valorilor de prag şi a criteriilor şi metodelor de evaluare a dioxidului de sulf, dioxidului de azot şi oxizilor de azot, pulberilor în suspensie (PM_{10} şi $PM_{2.5}$), plumbului, benzenului, monoxidului de carbon şi ozonului în aerul înconjurător.

ARMONIZARE LEGISLAŢIE - CALITATEA APEI

Act normativ comunitar	**Acte normative naţionale ce transpun actul comunitar**
Directiva Consiliului 91/271/CEE privind epurarea apelor uzate urbane modificată de: Directiva 98/15/CE.	- Hotărârea de Guvern nr. 188 din 28.02.2002 (M. Of. nr. 187 din 20.03.2002) privind aprobarea unor norme privind condiţiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate. - Legea apelor nr. 107 din 25.09.1996 (M. Of. nr. 244 din 08.10.1996) (*modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 şi de Ordonanţă de Urgenţă a Guvernului nr. 107/05.09.2002*). - Legea nr. 171/04.11.1997 (M. Of. nr. 325 din 24.11.1997) privind aprobarea Planului de amenajare a teritoriului naţional - Secţiunea a II-a Apa. - Legea nr. 351/06.06.2001 (M. Of. nr. 408 din 24.07.2001) privind aprobarea Planului de amenajare a teritoriului naţional - Secţiunea a-IV-a - Reţeaua de localităţi
Directiva Consiliului 98/83/CE privind calitatea apei destinate consumului uman.	- Legea nr. 458 din 08.07.2002 (M. Of. nr. 552/29.07.2002) privind calitatea apei potabile. - Legea apelor nr. 107 din 25.09.1996 (M. Of nr. 244 din 08.10.1996) (*modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 şi de Ordonanţa de Urgenţă a Guvernului nr. 107/05.09.2002*)

	- Legea nr. 100/26.05.1998 (M. Of. nr. 204 din 01.06.1998) privind asistența de sănătate publică
Directiva Consiliului 75/440/CEE privind calitatea cerută apelor de suprafață destinate producerii de apă potabilă modificată de: Directiva 79/869/CEE	- Hotărârea de Guvern nr. 100 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 130 din 19.02.2002) pentru aprobarea Normelor de calitate pe care trebuie să le îndeplinească apele de suprafață utilizate pentru potabilizare și a Normativului privind metodele de măsurare și frecvența de prelevare și analiza a probelor din apele de suprafața destinate producerii de apa potabilă. - Ordinul Ministrului Apelor și Protecției Mediului nr. 1146 din 10.12.2002 (M. Of. nr. 197 din 27.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referință și pentru clasificarea calității apelor de suprafață.
Directiva Consiliului 76/160/CEE privind calitatea apelor de îmbăiere.	- Hotărârea de Guvern nr. 459 din 16.05.2002 (M. Of. nr. 350 din 27.05.2002) privind aprobarea Normelor de calitate pentru apa din zonele naturale amenajate pentru îmbăiere.
Directiva Parlamentului European și Consiliului 91/676/CEE privind protecția apelor împotriva poluării cauzate de nitrații proveniți din surse agricole.	- Hotărârea de Guvern nr. 964 din 13.10.2000 (M. Of. nr. 526 din 25.10.2000) privind aprobarea Planului de acțiune pentru protecția apelor împotriva poluării cu nitrați proveniți din sursele agricole. - Ordinul comun al MAPM nr. 452 din 04.05.2001 și al MAAP nr. 105.951 din 08.05.2001 (M. Of.

	296 din 06.06.2001) pentru aprobarea regulamentului de organizare şi funcţionare a Comisiei şi a grupului de sprijin pentru aplicarea acestui plan. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 740 din 08.08.2001 pentru aprobarea componenţei nominale a Comisiei pentru aplicarea Planului de acţiune pentru protecţia apelor împotriva poluării cu nitraţi proveniţi din surse agricole. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 918 din 08.10.2002 pentru aprobarea Codului bunelor practici agricole pentru uzul fermierilor.
Decizia Consiliului 77/795/CFE care instituie o procedură comună pentru schimbul de informaţii asupra calităţii apelor dulci de suprafaţă modificată de: Decizia 84/422/CEE Decizia 86/574/CEE Decizia 90/2/CEE	- Legea nr. 14/24.02.1995 (M. Of. nr. 41/27.02.1995) pentru ratificarea Convenţiei privind cooperarea pentru protecţia şi utilizarea durabilă a fluviului Dunărea (Convenţia pentru protecţia fluviului Dunărea), semnată la Sofia la 29 iunie 1994.
Directiva Consiliului 78/659/CEE privind calitatea apelor dulci care necesită protecţie sau ameliorare pentru a menţine viata peştilor.	- Hotărârea de Guvern nr. 202/28.02.2002 (M. Of. nr. 196/22.03.2002) pentru aprobarea Normelor tehnice privind calitatea apelor de suprafaţă care necesită proiecţie şi ameliorare în scopul susţinerii vieţii piscicole.
Directiva Consiliului 79/869/CEE privind metodele de măsurare şi frecvenţele de prelevare şi analiză a apelor de suprafaţă destinate	- Hotărârea de Guvern nr. 100 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 130 din 19.02.2002) pentru aprobarea Normelor de calitate pe care

prelevării apei potabile.	trebuie să le îndeplinească apele de suprafaţă utilizate pentru potabilizare şi a Normativului privind metodele de măsurare şi frecvenţa de prelevare şi analiză a probelor din apele de suprafaţă destinate producerii de apă potabilă.
Directiva Consiliului 76/464/CEE privind poluarea cauzată de amintite substanţe periculoase deversate în mediul acvatic comunitar, şi cele şapte Directive fiice. Directiva Consiliului 82/176/CEE privind valorile limită şi obiectivele de calitate pentru evacuările de mercur provenite din sectorul de electroliză al clorurilor alcaline. Directiva Consiliului 83/513/CEE privind valorile limită şi obiectivele de calitate pentru evacuările de cadmiu. Directiva Consiliului 84/156/CEE privind valorile limită şi obiectivele de calitate pentru evacuările de mercur din sectoare, altele decât cele care provin din electroliza clorurilor alcaline. Directiva Consiliului 84/491/CEE privind valorile limită şi obiectivele de calitate pentru evacuările de hexaclorociclohexan (HCH). Directiva Consiliului 86/280/CEE privind valorile limită şi obiectivele de calitate pentru evacuările de	- Legea apelor nr. 107 din 25.09.1996 (M. Of. nr. 244 din 08.10.1996) (*modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 şi de Ordonanţa de Urgenţă a Guvernului nr. 107 din 05.09.2002*). - Legea nr. 14 din 24.02.1995 (M. Of. nr.41 din 27.02.1995) pentru ratificarea Convenţiei privind cooperarea pentru protecţia şi utilizarea durabilă a fluviului Dunărea (Convenţia pentru protecţia fluviului Dunărea), semnată la Sofia la 29 iunie 1994. - Legea nr. 645/07.12.2002 (M. Of. nr. 901 din 12.12.2002) pentru aprobarea Ordonanţei de Urgenţă a Guvernului nr. 34 din 21.03.2002 (M. Of. nr. 223 din 03.04.2002) privind prevenirea, reducerea şi controlul integrat al poluării Hotărârea de Guvern nr. 118 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 132 din 20.02.2002) privind aprobarea Programului de acţiune pentru reducerea poluării mediului acvatic şi a apelor subterane, cauzată de evacuarea unor substanţe

anumite substanţe periculoase precizate în lista I a anexei din Directiva 76/464/CEE Directiva Consiliului 88/347/CEE de modificare a Anexei II din Directiva 86/280/CEE Directiva Consiliului 90/415/CEE de modificare a Anexei II din Directiva 86/280/CEE	periculoase Hotărârea de Guvern nr. 188 din 28.02.2002 (M. Of. nr. 187 din 20.03.2002) pentru aprobarea unor norme privind condiţiile de descărcare în mediul acvatic a apelor uzate. - Hotărârea de Guvern nr. 472 din 09.06.2000 (M. Of. nr. 272 din 15.06.2000) privind unele măsuri de protecţie a calităţii resurselor de apă. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1141 din 06.12.2002 (M. Of. nr. 21 din 16.01.2003) pentru aprobarea Procedurii şi a competenţelor de emitere a avizelor şi autorizaţiilor de gospodărire a apelor. -Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1146 din 10.12.2002 (M. Of. nr. 197 din 27.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referinţă pentru clasificarea calităţii apelor de suprafaţă. Ordinul Ministrului Apelor si Protecţiei Mediului nr. 35 din 02.04.2003 (M. Of. nr. 305 din 07.05.2003) pentru aprobarea Metodelor de măsurare şi analiză folosite la determinarea substanţelor prioritare / prioritare periculoase din apele uzate evacuate şi apele de suprafaţă. - Ordinul Ministrului Agriculturii,

	Pădurilor, Apelor şi Mediului nr. 501 din 04.08.2003 (M. Of. nr. 591 20.08.2003) privind aprobarea Regulamentului pentru întocmirea inventarului iniţial al surselor de poluare pentru mediul acvatic şi apele subterane. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1241 din 16.01.2003 (M. Of. nr. 104 din 19.02.2003) pentru aprobarea Procedurii de modificare sau de retragere a avizelor şi autorizaţiilor de gospodărire a apelor - Ordin comun al MAPM nr. 1406/03.03.2003 şi al MSF nr. 191 din 07.03.2003 (M.Of. nr. 213 din 01.04.2003) pentru aprobarea Metodologiei de evaluare rapidă a riscului pentru mediu şi sănătatea umană. - Ordin al Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 370 din 19.06.2003 (M. Of. nr. 756 din 29.10.2003) privind activităţile şi sistemul de autorizare a laboratoarelor de mediu.
Directiva Parlamentului European şi Consiliului 2000/60/CE de stabilire a cadrului comunitar de acţiune în domeniul strategiei apei. Decizia Parlamentului European şi Consiliului 2455/2001/CE de stabilire a listei substanţelor prioritare în domeniul apei şi de modificare a	- Legea apelor nr. 107/25.09.1996 (M. Of. nr. 244/08.10.1996) (*modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 şi de Ordonanţa de Urgenţă a Guvernului nr. 107 din 05.09.2002).* - Legea nr. 407/07.10.2003 (M. Of.

Directivei 2000/60/CE.	nr. 713 din 13.10.2003) pentru aprobarea Ordonanţei de urgenţă a Guvernului nr. 107/05.09.2002 (M. Of. nr. 691/20.09.2002) privind înfiinţarea Administraţiei Naţionale „Apele Române". - Hotărârea de Guvern nr. 118 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 132 din 20.02.2002) privind aprobarea Programului de acţiune pentru reducerea poluării mediului acvatic si a apelor subterane, cauzată de evacuarea unor substanţe periculoase. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 913 din 15.10.2001 privind aprobarea conţinutului cadru al Planului de gospodărire a apelor pe bazin hidrografic. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1125 din 03.12.2002 pentru aprobarea Comitetului de Coordonare şi Monitorizare a implementării Directivei Cadru 2000/60/CEE si a celorlalte directive din domeniul apei
Directiva Consiliului 79/923/CEE privind calitatea necesară apelor pentru moluşte.	• Legea nr. 280 din 24.06.2003 (M. Of. nr. 454 din 26.06.2003) pentru aprobarea Ordonanţei de Urgenţă a Guvernului nr. 202 din 18.12.2002 (M. Of. nr. 965 din 28.12.2002) privind gospodărirea integrată a zonei costiere. - Hotărârea de Guvern nr.

	201/28.02.2002 (M. Of. nr. 196 din 22.03.2002) pentru aprobarea Normelor tehnice privind calitatea apelor pentru moluşte. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1146 din 10.12.2002 (M. Of. nr. 197 din 27.03.2003) pentru aprobarea Normativului privind obiectivele de referinţă pentru clasificarea calităţii apelor de suprafaţă.
Directiva Consiliului 80/68/CEE privind protecţia apelor subterane împotriva poluării cauzate de anumite substanţe periculoase.	- Legea apelor nr. 107/25.09.1996 (M. Of. nr. 244 din 08.10.1996) (*modificată de Legea nr. 192 din 19.04.2001 şi de Ordonanţă de Urgenţă a Guvernului nr. 107 din 05.09.2002*). - Hotărârea de Guvern nr. 101 din 03.04.1997 (M. Of. nr. 62 din 10.04.1997) pentru aprobarea Normelor specifice privind caracterul şi mărimea zonelor de protecţie sanitară. - Hotărârea de Guvern nr. 118 din 07.02.2002 (M. Of. nr. 132 din 20.02.2002) privind aprobarea Programului de acţiune pentru reducerea poluării mediului acvatic şi a apelor subterane, cauzată de evacuarea unor substanţe periculoase. -Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1049 din 13.11.2002 pentru aprobarea planului de măsuri pentru eliminarea sau

	reducerea riscului de poluare a apelor subterane. - Ordinul Ministrului Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului nr. 277/11.04.1997 (M. Of. nr. 100 bis din 26.05.1997) *prin care se aprobă Normativul de conţinut al documentaţiilor tehnice necesare obţinerii avizului de gospodărire a apelor şi a autorizaţiei de gospodărire a apelor.* - Ordinul Ministrului Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului nr. 811 din 06.09.1999 (M. Of. nr. 572 bis din 24.11.1999) pentru aprobarea Procedurii de notificare. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr.1141 din 06.12.2002 (M. Of. nr. 21 din 16.01.2003) pentru aprobarea Procedurii şi a competenţelor de emitere a avizelor şi autorizaţiilor de gospodărire a apelor. - Ordinul Ministrului Apelor şi Protecţiei Mediului nr. 1241 din 16.01.2003 (M. Of. nr. 104 din 19.02.2003) pentru aprobarea Procedurii de modificare sau de retragere a avizelor şi autorizaţiilor de gospodărire a apelor.

Ordinul nr. 756/1997 al Ministerului Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului

Reglementarea privind evaluarea poluării mediului au fost aprobate prin Ordinul nr. 756/1997 al Ministerului Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului. Această reglementare stabileşte procedurile şi normele tehnice privind identificarea prejudiciilor aduse mediului, în scopul determinării responsabilităţilor pentru remedierea acestora.

Reglementarea a fost emisă în baza Legii Protecţiei Mediului şi a prevederilor articolului 15, alineatul 5 din Legea Apelor nr. 107/1996 şi nu se referă la contaminările cu microorganisme şi/sau substanţe radioactive, care sunt supuse altor prevederi legale.

Definirea unor termeni utilizaţi

În înţelesul prezentului ordin se definesc următoarele noţiuni:

• *Aer ambiental* – aer la care sunt supuse persoanele, plantele, animalele şi bunurile materiale, în spaţiile deschise din afara perimetrului uzinal.

• *Autoritate competentă* – autoritate de mediu, de ape, sănătate sau altă autoritate împuternicită potrivit competenţelor legale să execute controlul şi aplicarea reglementărilor în vigoare privind protecţia aerului, apelor, solului şi ecosistemelor acvatice sau terestre.

• *Emisie de poluant/emisie* – descărcare în atmosferă a poluanţilor proveniţi din surse staţionare sau mobile.

• *Evacuare de ape uzate/evacuare* – descărcare directă sau indirectă în receptori acvatici a apelor uzate, conţinând poluanţi sau reziduuri care alterează caracteristicile fizice, chimice şi bacteriologice iniţiale ale apei, precum şi ale apelor de ploaie ce se scurg de pe terenuri contaminate.

• *Evaluare a riscului* – analiza probabilităţii şi gravităţii principalelor componente ale unui impact asupra mediului.

• *Folosinţă sensibilă şi mai puţin sensibilă* – tipuri de folosinţe ale terenurilor, care implică o anumită calitate a solurilor, caracterizată printr-un nivel maxim acceptat al poluanţilor.

• *Impact de mediu* – modificarea negativă considerabilă a caracteristicilor fizice, chimice şi structurale ale elementelor şi factorilor de mediu naturali; diminuarea diversităţii biologice; modificarea negativă considerabilă a productivităţii ecosistemelor naturale şi antropizate, cauzată, în principal, de poluarea apelor, a aerului şi a solului; supraexploatarea resurselor naturale, gestionarea, folosirea sau

planificarea teritorială necorespunzătoare a acestora.

• *Obiective de remediere* – concentraţii de poluanţi, stabilite de autoritatea competentă, privind reducerea poluării solului şi care vor reprezenta concentraţiile maxime ale poluanţilor din sol după operaţiile de depoluare. Aceste valori se vor situa sub nivelurile de alertă sau intervenţie ale agenţilor contaminaţi, în funcţie de rezultatele şi recomandările studiului de evaluare a riscului.

• *Poluare potenţial semnificativ* – concentraţii de poluanţi în mediu ce depăşesc pragurile de alertă prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului. Aceste valori definesc nivelul poluării la care autorităţile competente consideră că un amplasament poate avea un impact asupra mediului şi stabilesc necesitatea unor studii suplimentare şi a măsurilor de reducere a concentraţiilor de poluanţi în emisii/evacuări.

• *Poluare semnificativă* – concentraţii de poluanţi în mediu, ce depăşesc pragurile de intervenţie prevăzute în reglementările privind evaluarea poluării mediului.

• *Prag de alertă* – concentraţii de poluanţi în aer, apă, sol sau în emisii/evacuări, care au rolul de a avertiza autorităţile competente asupra unui impact potenţial asupra mediului şi care determină declanşarea unei monitorizări suplimentare şi/sau reducerea concentraţiilor de poluanţi din emisii/evacuări.

• *Prag de intervenţie* – concentraţii de poluanţi în aer, apă, sol sau în emisii/evacuare, la care autorităţile competente vor dispune executarea studiilor de evaluare a riscului şi reducerea concentraţiilor de poluanţi din emisii/evacuări.

• *Probă de referinţă* – proba materială produsă de un institut specializat, ce poate fi utilizată pentru a identifica precizia şi acurateţea tehnicienilor de analiză chimică a solurilor.

• *Receptori acvatici* – ape de suprafaţă interioare, de frontieră sau costiere, precum şi ape subterane, în care sunt evacuate ape uzate, exceptând zonele de influenţă directă sau de amestec ale acestor evacuări.

Reglementări privind evaluarea poluării aerului

Gradul de poluare a aerului este definit prin *pragurile de alertă şi de intervenţie*

• Pentru poluarea atmosferică se consideră:

- *praguri de intervenţie* – depăşirea concentraţiilor maxime admise de poluanţi înscrise în reglementările legale (SR. 12574 – 87 sau norme ale altor ţări);

- *praguri de alertă* – sunt stabilite la valoarea de 70% din

pragurile de intervenție ale aceloraşi poluanți, luând în considerare perioada de timp relevantă în care trebuie să se măsoare aceste concentrații;

• Pentru emisiile de efluenți poluanți în atmosferă:

- *praguri de intervenție* se consideră concentrațiile prevăzute de Ordinul nr. 462/1993 al Ministerului Apelor Pădurilor şi Protecției Mediului pentru diferite clase de poluanți (v. anexele 7 ÷ 12) care nu trebuie depăşite în efluenții gazoşi evacuați de sursele industriale;

- *praguri de alertă* – pentru emisiile de poluanți în emisiile atmosferice sunt stabilite la 70% din pragurile de intervenție ale aceloraşi poluanți.

• Când concentrațiile de poluanți în emisiile atmosferice sau în aerul ambiental se situează sub pragurile de alertă, se consideră că nu există un impact potențial asupra aerului şi nu este necesară stabilirea unor măsuri speciale de către autoritatea competentă.

• Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți depăşesc pragurile de alertă, dar se situează sub nivelurile de intervenție, pentru emisiile atmosferice sau pentru aerul ambiental, se consideră că există impact potențial asupra aerului. În aceste situații, autoritățile competente vor cere reducerea concentrațiilor de poluanți în emisii şi monitorizarea suplimentară a surselor identificate sau potențiale de poluare.

• Când concentrațiile unuia sau mai multor poluanți din emisiile atmosferice sau din aerul ambiental depăşesc pragurile de intervenție, se consideră că există impact asupra aerului. Când această situație se datorează emisiilor atmosferice provenind de la o singură sursă, autoritățile competente vor dispune reducerea concentrațiilor de poluanți astfel încât să nu se depăşească nivelurile de intervenție. Când emisiile atmosferice de la mai multe surse sau când aerul ambiental este poluat peste pragul de intervenție şi nu este imediat posibilă identificarea principalei cauze a poluării, autoritățile competente vor dispune monitorizarea suplimentară pentru identificarea surselor poluării şi apoi pentru reducerea concentrațiilor de poluanți în emisii astfel încât să nu se depăşească pragurile de intervenție.

Laboratoarele care execută analizarea poluanților în emisii atmosferice sau în aerul ambiental trebuie să utilizeze metodologii adecvate, aşa cum sunt stabilite prin standardele şi reglementările în vigoare.

Reglementări privind evaluarea poluării apelor

Pragurile de alertă şi pragurile de intervenţie privind poluarea apelor se definesc în felul următor:

• *Pragurile de intervenţie* reprezintă depăşirile concentraţiilor maxime admise de poluanţi prevăzute de reglementările în vigoare după cum urmează:

- pentru apele de suprafaţă: SR 4706-88;
- pentru apele subterane: SR 1342 - 91
- pentru apele uzate evacuate în apele de suprafaţă: NTPA 001/91;
- pentru apele uzate evacuate în canalizările urbane : NTPA 002/91.

•*Pragurile de alertă* pentru concentraţiile de poluanţi în apele de suprafaţă sau subterane, precum şi evacuările de ape uzate, reprezintă 70% din pragurile de intervenţie ale aceloraşi poluanţi;

• Când concentraţiile de poluanţi în apele de suprafaţă sau subterane, precum şi evacuările de ape uzate, se situează sub nivelurile de alertă, nu este necesară stabilirea unor măsuri speciale de către autoritatea competentă.

• Când concentraţiile unuia sau mai multor poluanţi depăşesc pragurile de alertă, dar se situează sub pragul de intervenţie pentru apele de suprafaţă şi subterane, precum şi pentru evacuările de ape uzate, se consideră că există „impact potenţial asupra apelor". În aceste condiţii autorităţile competente pot dispune reducerea concentraţiilor de poluanţi în evacuările de ape uzate şi efectuarea unei monitorizări suplimentare a surselor identificate sau potenţiale de poluare.

• Când concentraţiile unuia sau mai multor poluanţi din apele de suprafaţă sau subterane sau din evacuările de ape uzate depăşesc pragul de intervenţie, se consideră că există un „impact asupra apelor". Dacă poluarea provine dintr-o singură sursă autoritatea competentă va dispune reducerea concentraţiilor de poluanţi din evacuările de ape uzate de la acea sursă astfel încât să nu depăşească valorile pragului de intervenţie. Când poluarea provine din contribuţia mai multor surse şi/sau nu este posibilă identificarea imediata a principalei cauze a poluării, autoritatea competentă va dispune monitorizarea suplimentară, pentru a identifica contribuţia fiecărei surse la poluarea identificată şi efectele cumulative ale acestora. În funcţie de aceste rezultate autoritatea competentă poate stabili reducerea concentraţiilor de poluanţi în evacuările de ape uzate, la valori situate sub concentraţiile maxime admise, stabilite anterior prin actul de reglementare.

• Analiza concentraţiilor de poluanţi în apele de suprafaţă sau subterane, precum şi în evacuările de ape uzate se va executa prin

laboratoare de specialitate care utilizează metodologii adecvate, în conformitate cu standardele şi reglementările în vigoare.

Reglementări privind evaluarea poluării solului

Semnificaţia pragurilor de alertă şi de intervenţie în cazul solurilor este aceeaşi ca şi în cazul aerului şi apelor.

Ordinul nr. 756/1997 emis de Ministerul Apelor, Pădurilor şi Protecţiei Mediului prevede în anexă valorile de referinţă pentru urmele de elemente chimice în soluri, constând din:

- compuşi anorganici;
- hidrocarburi aromatice mono- şi polinucleare, hidrocarburi din petrol;
- compuşi organocloruraţi;
- pesticide organoclorurate şi triazinice.

Pragurile de alertă şi de intervenţie sunt stabilite pe tipuri de folosinţe a terenurilor (terenuri de folosinţă sensibilă şi terenuri de folosinţe mai puţin sensibile).

• Folosinţa sensibilă a terenurilor este reprezentată de utilizarea acestora pentru zone rezidenţiale şi de agrement, în scopuri agricole, ca arii protejate sau zone sanitare cu regim de restricţii, precum şi suprafeţele de terenuri prevăzute pentru astfel de utilizări în viitor.

• Folosinţa mai puţin sensibilă a terenurilor include toate utilizările industriale şi comerciale existente, precum şi suprafeţele de terenuri prevăzute pentru astfel de utilizări în viitor.

În cazul în care există incertitudini asupra unei folosinţe de teren, se vor considera concentraţiile pragurilor de alertă şi de intervenţie pentru folosinţe sensibile ale terenurilor.

• Dacă concentraţiile de poluanţi în sol se situează sub valorile de alertă pentru folosinţa sensibilă a terenurilor, autorităţile competente nu vor stabili măsuri speciale.

• Dacă concentraţiile unuia sau mai multor poluanţi din soluri depăşesc pragurile de alertă, dar se situează sub pragurile de intervenţie pentru folosinţa corespunzătoare a terenurilor, se consideră că există impact potenţial asupra solului. În aceste situaţii autorităţile competente vor dispune măsuri de prevenire a poluării solului în continuare şi de monitorizare suplimentară a surselor potenţiale de poluare.

• Când concentraţiile unuia sau mai multor poluanţi depăşesc pragurile de intervenţie pentru folosinţa existentă a terenului, se consideră că există impact asupra solului. În aceste situaţii utilizarea

zonei afectate pentru folosinţe sensibile nu este permisă şi folosinţa nu mai poate fi extinsă.

• Când pragurile de intervenţie sunt depăşite la unul sau mai mulţi poluanţi din sol pentru terenuri cu folosinţă sensibilă sau mai puţin sensibilă, autorităţile competente vor dispune executarea unui studiu de evaluare a riscului.

• Prelevarea de probe de soluri în scopul estimării nivelului de poluare se va face în conformitate cu prevederile Ordinului nr. 184/1997 al Ministerului Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului, privind procedura de realizare a bilanţurilor de mediu.

Reglementări privind condiţiile de calitate ale factorului de mediu aer

Aer din zonele protejate. Condiţii de calitate SR 12574 - 87

În ţara noastră calitatea aerului din zonele protejate este reglementată de S.R. 2574 - 87. Standardul se referă la aerul atmosferic şi stabileşte concentraţiile maxime admise ale unor substanţe poluante în aerul zonelor protejate.

Concentraţiile maxime admise sunt astfel stabilite încât prin respectarea lor să se asigure populaţia neprotejată împotriva efectelor nocive ale acestor substanţe.

Prezentul standard nu se referă la calitatea aerului din atmosfera zonei de muncă.

Prin concentraţie medie lunară sau anuală se înţelege media aritmetică a concentraţiilor medii zilnice obţinute în perioada respectivă. Pentru calculul concentraţiei medii lunare sunt necesare minimum 15 valori medii zilnice, iar pentru calculul concentraţiei medii anuale sunt necesare minimum 100 valori medii zilnice, uniform repartizate pe perioada respectivă de timp.

Reglementările privind condiţiile de calitate ale factorului de mediu apă

Pentru a asigura menţinerea calităţii resurselor de apa trebuie respectată calitatea efluenţilor deversaţi în acestea, constituiţi din apele uzate rezultate din diferite activităţi.

Reglementările în vigoare existente se referă la calitatea apelor uzate deversate direct în resursele de apă şi la apele uzate deversate în canalizările de ape uzate ale localităţilor.

Normativul privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în resursele de apă este „NTPA-001" – 1997.

Normativul a fost aprobat prin ordinul nr. 730-1997 al Ministerului Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului, Ministerului Lucrărilor Publice şi Amenajării Teritoriale şi Ministerului Sănătăţii.

• În scopul protecţiei oricărei forme de poluare şi al refacerii calităţii apelor, evacuarea în resursele de apă a apelor uzate cu conţinut de substanţe poluante se poate face numai în condiţiile prevederilor Legii Apelor nr. 107/1996 şi cu respectarea normativului menţionat.

• Normativul menţionat are drept scop stabilirea condiţiilor de calitate a apelor uzate înainte de evacuarea acestora în resursele de apă, precum şi valorile limită admisibile ale principalilor indicatori de calitate ai acestor ape.

• Domeniul de aplicare a normativului cuprinde ape uzate de orice natură, cum ar fi: ape uzate menajere, industriale, agrozootehnice, de mină sau de zăcământ, evacuate prin sisteme amenajate, de incendiu, provenite din procese tehnologice proprii, precum şi ape uzate mixte şi care au fost sau nu epurate.

• Restricţiile privind evacuarea apelor uzate în resursele de apă prevăd că acestea nu trebuie să conţină:

a) Substanţe poluante cu grad ridicat de toxicitate cum sunt:

- compuşi organohalogenaţi şi substanţe care pot forma asemenea compuşi în mediul acvatic;
- compuşi organofosforici;
- compuşi organostanici;
- substanţe cu proprietăţi cancerigene în mediu acvatic;
- compuşi organici ai mercurului;
- compuşi organosilicici şi substanţe care pot forma asemenea compuşi în mediul acvatic;
- uleiuri minerale persistente şi hidrocarburi de origine petrolieră persistente;
- deşeuri radioactive care se concentrează în mediu sau în organismele acvatice;
- substanţe sintetice persistente care pot rămâne în suspensie, decantare sau flotare, deranjând utilizarea apei.

b) Materii în suspensie, care ar putea produce depuneri în albiile minore ale cursurilor de apă sau în cuvele lacurilor;

c) Substanţe care pot conduce la creşterea turbidităţii formarea spumei sau la schimbarea proprietăţilor organoleptice ale resurselor de apă faţă de starea naturală a acestora.

• Apele uzate provenind de la spitalele de boli infecţioase, sanatorii TBC, instituţii de pregătire a preparatelor biologice (seruri şi vaccinuri),

de la unităţi zootehnice şi abatoare nu pot fi evacuate în resursele de apă fără a fi supuse în prealabil dezinfecţiei.

• Prevederile actului normativ menţionat se aplica şi la evacuarea apelor uzate în soluri permeabile sau în depresiuni cu scurgere asigurată natural.

Normativul „NTPA – 002"/97 privind stabilirea limitelor de încărcare cu poluanţi a apelor uzate evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor

Dispoziţiile acestui act normativ se refera la calitatea apelor uzate provenite din activităţi sociale sau economice ce urmează a fi evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor. Normativul se referă la apele uzate evacuate direct în staţiile de epurare.

Normativul are ca scop stabilirea condiţiilor în care se acceptă evacuarea apelor uzate în canalizările publice ale localităţilor, astfel încât să se asigure protecţie şi funcţionarea normală a acestora, precum şi protejarea mediului de efectele descărcărilor de ape uzate.

Restricţiile privind evacuarea apelor uzate în reţelele de canalizare interzic prezenţa în apă a următoarelor substanţe:

- Materii în suspensie, a căror cantitate, mărime naturală constituie un factor activ de erodare a canalelor, provoacă depuneri sau stânjenesc curgerea normală.

- Substanţele cu agresivitate chimică asupra materialului din care sunt realizate reţelele de canalizare şi staţiile de epurare a apelor uzate din localităţi;

- Substanţe de orice natură care plutitoare sau dizolvate în stare coloidală sau de suspensie pot stânjeni exploatarea normală a canalelor şi staţiilor de epurare a apelor uzate sau care împreună cu aerul pot forma amestecuri explozive cum sunt: benzina, benzenul, eterul, cloroformul, acetilena, sulfura de carbon şi alţi solvenţi, dicloretilena şi alte hidrocarburi clorurate, apa sau nămolul din generatoarele de acetilenă.

- Substanţe toxice sau nocive care sigure sau în amestec cu apa din canalizare pot pune în pericol personalul de exploatare a reţelelor de canalizare şi a staţiilor de epurare.

- Substanţe cu grad ridicat de periculozitate:

a) metale grele şi compuşii lor;

b) compuşi organici halogenaţi;

c) compuşi organici cu fosfor şi/sau staniu;

d) agenţi de protecţie a plantelor, pesticide, erbicide, insecticide, etc.;

e) substanţe chimice toxice carcinogene, materiale mutagene (acrilonitril, benzpiren, benzantracen, hidrocarburi policiclice aromatice, cianuri şi altele);

f) substanţe radioactive, inclusiv reziduuri.

- Substanţe care degajă mirosuri neplăcute;
- Substanţe colorante;
- Substanţe inhibitoare ale procesului de epurare a apelor uzate sau de tratare a nămolului;
- Substanţe organice greu biodegradabile, în cantităţi care pot influenţa negativ procesul de epurare al treptei biologice.

• Apele uzate provenite de la unităţi medicale şi veterinare curative sau profilactice, întreprinderi de ecarisaj, etc. care produc contaminarea cu agenţi patogeni, pot fi evacuate în reţelele de canalizare ale localităţilor numai după dezinfecţie, sterilizare, conform legislaţiei sanitare în vigoare.

Reglementări privind condiţiile de calitate a solului

Aceste reglementări sunt precizate în ordinul nr. 756/97 al Ministerului Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului şi include pragurile de alertă şi pragurile de intervenţie pentru concentraţiile agenţilor poluanţi în soluri.

Datele sunt prezentate capitolul 3 pentru următoarele categorii de compuşi poluanţi:

- compuşi anorganici;
- hidrocarburi aromatice, hidrocarburi din petrol,
- compuşi organici organocloruraţi;
- pesticide organoclorurate şi triazinice.

Norme de limitare preventivă generală a emisiilor de poluanţi în atmosferă

Pentru prevenirea poluării mediului înconjurător, Ministerul Apelor Pădurilor şi Protecţiei Mediului a emis ordinul nr. 462/1993, prin care se aprobă:

- Condiţiile tehnice privind protecţia atmosferei;
- Norma metodologică privind determinarea emisiilor de poluanţi atmosferici produşi de surse staţionare.

Prezentele condiţii tehnice au drept obiectiv, prin stabilirea de norme de limitare a emisiilor în atmosferă pentru poluanţi, protecţia omului, a animalelor şi vegetaţiei, a biotopurilor şi biocenezelor lor, a apei, solului şi materialelor împotriva poluării atmosferice ce pot genera vătămare sau disconfort.

Acestea se aplică următoarelor domenii:

- emisiilor produse de surse staţionare, de vehicule şi infrastructuri destinate transporturilor;
- emisiilor produse de instalaţiile de ardere.

În sensul prezentelor condiţii tehnice se definesc următorii termeni:

• *Emisie de poluanţi*: eliminarea în atmosferă a unor poluanţi solizi, lichizi sau gazoşi din surse punctiforme sau de suprafaţă;

• *Norme de limitare preventivă a emisiilor,* norme privind valorile concentraţiilor maxime de poluanţi admise a fi eliminate în atmosfera de către diferitele activităţi antropice.

Emisia de poluanţi este caracterizată prin:

• *concentraţie:* masa substanţelor eliminate în aer de o sursă, în raport cu volumul efluenţilor gazoşi, exprimată în mg/m^3;

• *debit masic:* masa substanţelor eliminate în aer de o sursă în unitatea de timp, exprimată în g/h.

BIBLIOGRAFIE

Albu C. şi colab. – 1974, *Enciclopedie de chimie.* Editura Enciclopedică Bucureşti.

Alexander M. – 1994, *Biodegradation and Bioremediation*, Academic Press, San Diego, New York, Boston.

Anonymus, Standandard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Ed. 15 APHA Washington,1981.

Antonescu C.S. – 1967, *Biologia apelor*, ed. a 2-a revizuită, Universitatea Bucureşti.

APHA 1992. *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 18th edition. American public health association (APHA), American water works association (AWWA), Water pollution control federation (WPCF). Washington, DC.

Balintoni Mihaela, Mocanu R., Marin N., 1979. Agrochimie - Lucrări practice. Reprografia Universităţii din Craiova.

Barbault R., 1995. Ecologie generale, structure et functionnement de la biosphere. Ed. Masson.

Barbault R., 1997. Teoria gestiunii mediului şi a resurselor naturale. Ed. Grant.

Barbu Cristina Mihaela, Selişteanu Sandra Adina – 2005, *Protecţa mediului şi economia protecţiei mediului*, Editura Sitech, Craiova.

Baumbach, G. - *Air Quality Control*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996.

Becherescu Cornel, 1998. Agrochimie. Reprografia Universităţii din Craiova.

Begom M., Harper J. L., Townsend Cr. – 1986, *Ecology – individual populations and comunities*, sin. Assoc. Inc. publ. – Sunderland, Massachusetts.

Berca Mihai – 2000, *Ecologie generală şi protecţia mediului*, Editura Ceres Bucureşti.

Berca Mihai – 2000, *Ecologie generală şi protecţia mediului*, Editura Ceres, Bucureşti.

Boişteanu Taisia – 1980, *Hidrobiologia*, Univ. A.I.Cuza Iaşi

Bolt G.H., Bruggenwert M.G.M. 1976. Soil chemistry - A. Basic Elements, Elsevier Scientific Publishing Company, New York.

Borlan Z., Hera Cr. 1973. Metode de apreciere a stării de fertilitate a solurilor în vederea folosirii raţionale a îngrăşămintelor. Ed. Ceres. Bucureşti.

Botnariuc, N., Vădineanu, A., 1982, *Ecologie*, Ed. Didactică şi pedagogică, Bucureşti.

Brown, L.R. – 1987, *Oil-degrading microorganisms*. Chem. Eng. Prog. 35-40, 1987.

Bruhl, C, Crutzen P. J. - *Ozone and Climate Change in the light of the Motreal Protocol.* Ambio, vol. 19, 1990.

Bucur Aurelia – 1999, *Elemente de chimie a apei*, Editura *H*G*A* Bucureşti.

Burtică Georgeta şi colab. – 2005, *Poluanţii şi mediul înconjurător*, Editura Politehnică Timişoara.

Buzgariu Wanda, Caloianu Matria – 1997, *Histopatological aspect in liver of fish maintained in water with low deuterium content*, Rom. Journ. Of Biological Sciences 1.

Buzgariu Wanda, Caloianu Matria – 1997, *Histopatological aspect in liver of fish maintained in water with low deuterium content*, Rom. Journ. Of Biological Sciences 1.

Calow, P., (ed.), 1994, *Handbook of Ecotoxicology*, vol. 2, Oxford: Blackwell.

Călinoiu Maria – 2006, *Ştiinţa solului*, Editura Sitech, Craiova.

Cernescu N., 1941 Humusul şi raportul C:N în profilele zonale de sol, Ştiinţa solului nr.7, Bucureşti.

Chapman D. – 1996, *Water quality assessments. A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring*, 2nd edition. Chapman&Hall, London.

Chatel et al., 1968, citat de Eliade Gh. şi colab., în: *Bazele biologice ale fertilităţii solului*, Editura Ceres, 1983.

Chilton J. – 1996, *Groundwater*. In: D. Chapman ăEd.ş Water quality assessments. A guide to use of biota, sediments and water in environmental monitoring. 2nd edition. Chapman&Hall, London.

Cioclac A. – 1997, *Elemente de ecologie acvatică*, Ed. Pax Aura Mundi, Galaţi.

Cîrţînă Daniela – 2005, *Poluarea apelor*, Editura Sitech, Craiova.

Constantinescu G.C. – 2001, *Chimia mediului – hidrochimia*, Editura Uni-Press, Bucureşti.

Cook, S.E.K., 1976, Quest for an index of community structure sensitive o water pollution, *Environ. Pollut.*

Cosma C., Jurcuţ, T. – *Radonul şi mediul înconjurător*, Editura Dacia, Cluj-Napoca, 1996.

Dalyan U., Harder H. and Hopner Th. – 1990, *Hydrocarbon biodegradation in sediments and soils. A systematic examination of physical and chemical conditions – Part. II. pH values.* Erdol & Kohle, Erdgas, Petrochimice, 43, 435-342.

Dan Florian, Dan Carmen-Eva – 2002, *Combustibili, poluare, mediu*, Editura Dacia, Cluj-Napoca.

Davidescu D., Davidescu Velicica, 1971. Teoria şi practica agrochimică a solurilor acide şi sărăturoase. Red. Revist. Agric. Bucureşti.

Davidescu D., Davidescu Velicica, 1981. Agrochimie modernă. Ed. Academiei Române.

Davidescu Velicica şi colab. – 1992, *Poluarea mediului. Surse-Combatere*, Editura I.A.N.B Bucureşti.

Davidescu, Velicica şi colab. - *Poluarea mediului. Surse – Combatere*, Editura IAMB, Bucureşti, 1992.

De Noyelles, F., Kettle, W.D., Sinn, D.E., 1982, *The responses of plankton communities to Atrazine, the most heavily used pesticide in the United States*, Ecology.

Delwiche C.C., 1970. The nitrogen cicle. Sci. Amer 223.

Diudea M., Tudor Ştefania, Igna Aurelia – 1986, *Toxicologia acvatică*, Ed. Dacia, Cluj-Napoca.

Elsom, D. - *Athmospheric Pollution*, Basil Blackwell, Oxford, 1987.

Europen Envioronment Agency 1999. Environment in the European Union at the turn of the century. Luxemburg Office.

Friedrich, G. and Viehweg, M. – 1987, *Measurement of chlorophyll-fluorescence within Rhine-monitoring-results and problems.* Archiv fur Hydrobiologie Beihefte Ergebnisse der Limnologie, 29, 117-122.

Gavrilescu Elena – 2006, *Calitatea apei. Evaluarea ecosistemelor acvatice*, vol. II, Editura Sitech, Craiova.

Gavrilescu Elena – 2006, *Calitatea apei. Poluarea mediului acvatic*, vol. I, Editura Sitech, Craiova.

Gavrilescu Elena, Olteanu I. – 2003, *Calitatea mediului (I). Metode de analiză (sol)*, Editura Universitaria, Craiova.

Gavrilescu Elena, Olteanu I. – 2003, *Calitatea mediului (II). Monitorizarea calităţii apei*, Editura Universitaria, Craiova.

Gavrilescu Elena, Olteanu I. – 2003, *Calitatea mediului (III). Metode de analiză şi monitorizarea aerului*, Editura Universitaria, Craiova.

Ghimicescu G. şi colab. – 1974, *Chimia şi controlul poluării apei*. Editura Tehnică, Bucureşti.

Gruiy K., Kriston E. – 1995, *In situ bioremediations of hydrocarbons in soil*. J. Soil Contam. 4, 163-173.

Haiduc Iovanca – 2006, *Chimia verde*, Editura Fundaţiei pentru Studii Europene, Cluj-Napoca.

Haiduc Iovanca, Bodoş Liviu – 2005, *Chimia mediului şi poluanţi chimici*, Editura Fundaţiei pentru Studii Europene, Cluj-Napoca.

Hermann H.H. şi colab. – 1990, *Chimical water and wastewater treatment springer*.

Huet M. – 1980, *Qualite's de eaux oxigen pour le poisson*, Hydrobiologie Groenendael.

Ionel Ioana, Ungureanu C. – 1996, *Termoenergetica şi mediul*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1996.

Ionescu Alex. şi colab. – 1981, *Protecţia mediului înconjurător şi educaţia ecologică*, Editura Ceres Bucureşti.

Ionescu T., Constantinescu S., Murgoci G., Motoc M. – 1968, *Analiza apelor (naturale, potabile, industriale, reziduale)*, Ed. Tehnică, Bucureşti.

Jackson M.L., 1958, Soil chemical analisys, Constable and co. Ltd. London.

Kempthorne O., Allmaras R.R. Errors of observation in Methods of Soil Analisys Part. I Series Agronomy nr. 9 Medison-Wiscounsin.

Lixandru Gh. – 2003, *Sisteme integrate de fertilizare în agricultură*, Iaşi.

Lixandru Gh., Calancea L., Caramete C., Marin N., Goian M., Hera Cr., Borlan Z., Răuţă C., 1990. Agrochimie. Ed. Did. Ped. Bucureşti.

Mănescu S. şi colab. – 1984, *Tratat de Igienă*, Vol. I, Editura Medicală Bucureşti.

Mănescu S. şi colab. - *Chimia sanitară a mediului*, Editura Medicală, Bucureşti, 1994.

Mohan Gh., Ardelean A. - *Ecologia şi protecţia mediului*, Editura Scaiul, Bucureşti, 1993.

Moseley, C. - *Indor Air Quality problems.* Journal of Environmental Health, vol. 53, 1990.

Mustaţă, Gh. – 2000, *Hidrobiologie*, Editura Universităţii „Al. I. Cuza" Iaşi

Negulescu M., Vaicum L., Pătru C., Ianculescu S., Bonciu G., Pătru O., 1995. Protecţia mediului înconjurător. Ed. Tehnică Bucureşti.

Negulescu Mircea Gh. şi colab. – 1968, *Epurarea apelor uzate industriale*, Editura Tehnică, Bucureşti.

Negulescu, M., Ianculescu, S. – 1995, *Protecţia mediului înconjurător*, Ed. Tehnică, Bucureşti.

Negulescu, N. şi colab. - *Protecţia mediului înconjurător*, Editura Tehnică, Bucureşti, 1995.

Nicolae F., Mihail D., 2002. *Ştiinţa solului în România în secolul al XX-lea*, Ed. Cartea pentru toţi, Bucureşti.

Obrejeanu Gr., 1964. *Metode de cercetare a solului.* Ed. Academiei Române.

Pasquill, F., Smith, F. B. - *Athmospheric Diffusion* (ediţia a 3-a), Ellis Horwood Ltd., Chichester, Marea britanie, 1983.

Pătroiescu C. şi colab. – 1980, *Analiza apelor*, Editura Scrisul Românesc, Craiova.

Platon Victor – 1997, *Protecţia mediului şi dezvoltarea economică.* Ed. Did. Ped. R.A.

Popa Roxana-Gabriela – 2004, *Poluarea aerului*, Editura Sitech, Craiova.

Racoceanu Cristinel, Popa Roxana-Gabriela – 2004, *Protecţia şi depoluarea aerului: Îndrumător de proiecte*, Editura Sitech, Craiova.

Ramade, F. – 1981, *Ecology of Natural Resources*, Univ. of Hull.

Răuţă C. şi colab. – 1979, *Poluarea şi protecţia mediului înconjurător*, Editura Stiinţifică şi Enciclopedică Bucureşti.

Reiss Aurora, 2003 – *Poluarea şi protecţia mediului*, Editura Sitech, Craiova.

Rojanschi V. – 1995, *Gospodărirea apelor*, Universitatea Ecologică Bucureşti.

Rojanschi V. Bran Florina, Diaconu Gheorghiţa. 1992. *Protecţia şi ingineria mediului*, Ed. Economică Bucureşti.

Rojanschi V. şi colab. – 1997, *Protecţia şi ingineria mediului*. Editura economică Bucureşti.

Rowland, F.S. – *Stratosferic ozon depletion by chloro-fluorocarbons*. Ambio, vol. 19, 1990.

Savin C. – 2001, *Hidrologia râurilor – teoretică şi aplicată*, Editura Reprograph, Craiova.

Savin C. – 2005, *Hidrologie şi protecţia calităţii apelor*, Editura Sitech, Craiova.

Teuşdea V. - *Protecţia mediului*, Editura Fundaţiei "România de Mâine", Bucureşti, 1998.

Teuşdea, V. 2000. Protecţia mediului, Ed. Fundaţiei "România de mâine", Bucureşti.

Toti M. şi colab. – 2003, *Metodologia de remediere a solurilor poluate cu ţiţei cu ajutorul microorganismelor specifice selecţionate din microflora autohtonă*". Editura GNP MINISCHOOL, Bucureşti.

Toti M., Dumitru M., Constantin Carolina – 1999, *Poluarea cu petrol şi apă sărată a solurilor din România*. Ed. RisoPrint Napoca, 227 pag., 1999.

Trufaş V. – 1975, *Hidrochimie*, Tipografia Universităţii Bucureşti.

Tumanov S. - *Calitatea aerului,* Editura Tehnică, Bucureşti, 1989.

Tumanov Sergiu – 1989, *Calitatea aerului*, Editura Tehnică, Bucureşti.

U.N., *Protection des ressources en eau et des écosystèmes aquatiques*, ECE/UNVWA/31, Série de l'Eau No. 1, 1994.

Varduca Aurel – 2000, *Protecţia calităţii apelor*, Editura *H*G*A* Bucureşti.

Vişan, S., Angelescu A., Alpopi C. – 2000, *Mediul înconjurător – poluare şi protecţie*, Editura Economică, Bucureşti.

Voicu Victor – 2002, *Combaterea noxelor în industrie*, Editura Tehnică, Bucureşti.

Voiculescu Anca-Rovena, Dumitru Mihai, Toti Mihai – 2005, *Decontaminarea solurilor poluate cu compuşi organici*, Editura Sitech, 2005.

Zamfir, Gh. – 1979, *Efectele unor poluanţi şi prevenirea lor*, Editura Acad. R.S.R., Bucureşti.

*** Colecţia de Standarde privind calitatea solului, Bucureşti, 1980 – 2000.

*** Directiva 2000/69/CE a Parlamentului European şi a Consiliului din 16 noiembrie 2000 privind valorile limită pentru benzen şi

monoxidul de carbon în aer, Jurnal Oficial L 313, 13/12/2000 P. 0012-0021
*** - Directiva 2002/3/CE a Parlamentului European şi a Consiliului privind valorile limită pentru ozon.
*** - Directiva Consiliului 96/62/EC din 27 septembrie 1996 privind estimarea şi managementul calităţii aerului, Jurnal Oficial L 296, 21/11/1996 P. 0055-0063
*** - Directiva Consiliului 1993/30/EC din 22 aprilie 1999 privind valorile limită pentru dioxidul de sulf, dioxidul de azot şi oxizii de azot, particule şi plumb în aer, Jurnal Oficial L 163, 29/06/1999 P. 0041-0060
*** - Environment Performance Review of Romania., Comisia Economică pentru Europa, Comisia privind Politica de Mediu, discutată şi aprobată în a opta sesiune a Comisiei privind Politica de mediu, septembrie 2001.
*** - Exceedance of Ec Ozone Threshold Values in Europe in 1998., CENTRUL EUROPEAN PRIVIND CALITATEA AERULUI., RIVM NILU NOA DNMI., PHARE - SUBIECTE LEGATE DE CALITATEA AERULUI, AEAT CHMI SHMU DASY., Rezumat bazat pe informaţiile raportate în cadrul Directivei Consiliului 92/72/EEC privind poluarea aerului prin ozon
*** - Factori de emisie - Poluarea atmosferică - AaP 42/1968, MAPPM, 1992.
*** - Standarde, Norme, Legi şi alte acte de reglementare privind protecţia mediului.
*** - STAS 10331/92, Puritatea aerului. Principii şi reguli generate de supravegherea calităţii aerului.
*** - STAS 12574/87, Aer din zonele protejate.
*** AQUA, 1975-1990
*** Colecţie Standarde, STAS de analiza apei de suprafaţă şi potabile.
*** Compedium de norme ISO, Environment Qualite de l'eau, Methodes chimique.
*** Directive OMS/271, 1991.
*** Norme de calitate OMS si CEE pentru apa potabilă.
*** Water Environment Research, 1980-1990.

Web bibliografie
***, http://uwsp.edu/water
***, http://edis.iflas.ufl.edu, *Groundwater and Pesticides*

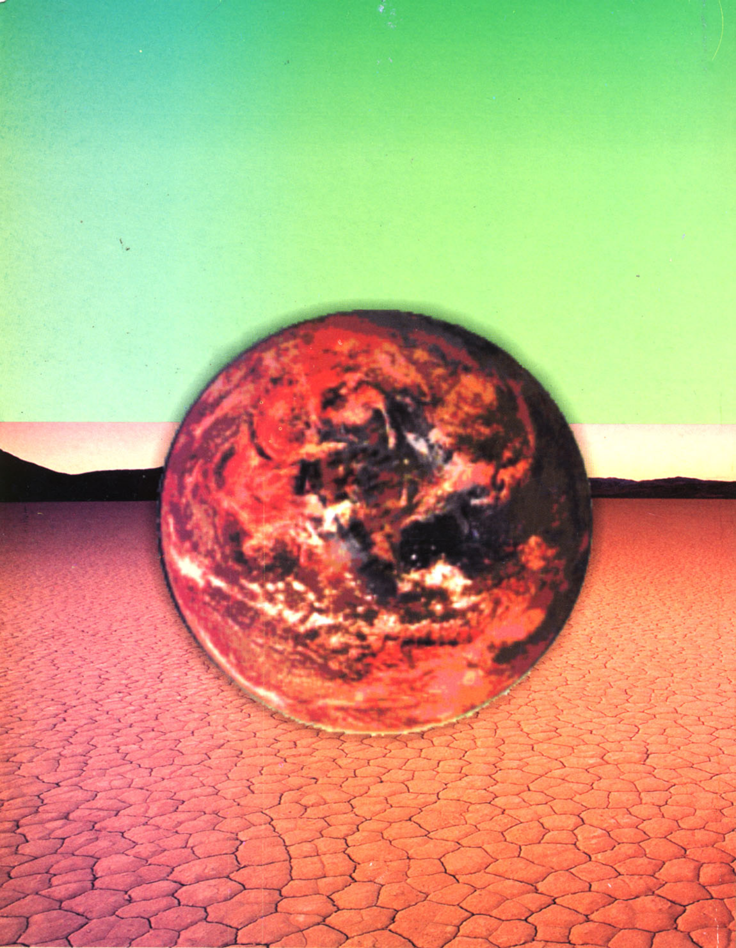
***, http://ohioline.osu.edu, *Pesticides and Groundwater Contamination*, Bulletin Extension
***, http://www.italocorotondo.it, *Water Pollution*
***, http://greanpeace.ro, *Nitrații în apa potabilă*.

CUPRINS

Tipărit în România



Craiova, Str. Romul, bl. T1
Tel./fax: 0251 414 003
Mobil: 0722 216 509; 0741 205 715
e-mail: sitech@rdslink.ro



ISBN: 978-973-746-462-0